臭氧催化氧化深度处理焦化废水的试验研究

何 灿1,刘鲤粽2,何文丽3

(1.英诺伟霆(北京)环保技术有限公司,北京 100011;2.煤炭科学技术研究院有限公司,北京 100013;3.北京清大国华环境股份有限公司,北京 100085)

摘 要:针对生化后焦化废水 COD_{er} 无法达标的问题,通过中试研究了臭氧催化氧化技术深度处理焦 化废水的效果,考察了臭氧投加量、反应时间、pH值、催化剂对 COD_{er} 去除率的影响,确定了最佳运行 参数。结果表明:连续运行 68 d,当进水 COD_{er} 为 140~200 mg/L,反应时间为 1.5 h,臭氧投加量为 80 mg/(L · h)时,COD_{er} 平均去除率大于 60%,出水满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的要求。运行费用仅 1.30 元/m³,是强制混凝沉淀技术的 1/4~1/2。工艺运行稳定、 可靠,催化剂使用前后,比表面积、孔结构等均未发生明显变化,催化剂未发生失活现象。

关键词:臭氧;催化氧化;焦化废水;深度处理

中图分类号:X703

文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0053-06

Advanced treatment of coking waste water by ozone catalytic oxidation technology HE Can¹, LIU Lizong², HE Wenli³

(1. Innovating Industrial Water Technology Co., Ltd., Beijing 100011, China; 2. Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd.,

Beijing 100013, China; 3. Go Higher Environment Co., Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: The COD_{cr} of the effluent from the secondary biological treatment process of coking waste water couldn't meet the standard. In order to resolve the problem, the effects of advanced treatment of coking waste water by ozone catalytic oxidation technology was analyzed through a pilot test. The influence of pH value, reaction time, ozone dosage, and the catalyst on COD_{cr} removal rate were investigated. The optimal operating parameters were determined. After 68 days continuous operation, when the dosage of COD_{cr} ranged from 140 mg/L to 200 mg/L, the reaction time were 1.5 h, the ozone flow velocity were 80 mg/(L · h), the average COD_{cr} removal rate was above 60% which met the Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry, China(GB 16171-2012). The operation cost was RMB 1.30 per cubic meter which accounted for only 25% to 50% of the operation cost of forced coagulation and sedimentation technology. The process was stable and reliable in operation. The specific surface area and pore structure didn't change significantly after and before the use of catalyst. Meanwhile, the catalyst still had activity.

Key words: ozone; catalytic oxidation; coking waste water; advanced treatment

0 引 言

焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回 收过程中产生的高浓度有机废水,成分复杂,含有数 十种无机和有机化合物,无机化合物主要是铵盐、硫 氰化物、硫化物、氰化物等,有机物主要有苯酚及其 衍生物(约占60%)、苯类及其衍生物(约占10%), 以及其他多环、杂环有机化合物共50多种^[1],其中 吡啶、喹啉、萘和苯酚是焦化废水中典型的难降解有 机物,由于其毒性大,具有致畸、致癌和难生物降解 等特点,致使传统生物处理方法对其降解效果不佳, 出水化学需氧含量(COD_{er})浓度偏高^[2],难以达到 国家排放标准^[3]。

目前国内焦化废水的主要处理方法是生化法,多采用 A/O、A²/O、A²/O²及序批式活性污染法(SBR)工艺^[4]等,但这些生化工艺对难降解有

收稿日期:2016-06-27;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.010

作者简介:何 灿(1984—),男,安徽太湖人,工程师,硕士,从事工业废水深度处理的技术开发和工程化应用工作。E-mail:hecan086@163.com 引用格式:何 灿,刘鲤粽,何文丽.臭氧催化氧化深度处理焦化废水的试验研究[J].洁净煤技术,2016,22(5):53-58.

HE Can, LIU Lizong, HE Wenli. Advanced treatment of coking waste water by ozone catalytic oxidation technology [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5):53-58.

机物的去除效果较差,出水 COD_{er}在 200~350 mg/L^[5],无法达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的要求,因此一般焦化企业在生化法处理焦化废水的工艺末端,通过投加氧化剂、混凝剂、絮凝剂等多种药剂,采用强制混凝沉淀的方法,使处理出水达到排放要求。而这种物化方法具有运行成本高、人工操作负荷大、出水水质波动大的缺点,出水 COD_{er}在 70~120 mg/L。随着国家逐步实行更为严格的排放标准, 焦化废水无法达标排放、回用,严重制约了焦化行业的清洁发展。研究和开发高效、经济的焦化废水的深度处理技术与工艺,对于减少环境污染、实现水资源的再生利用具有重要意义。

臭氧催化氧化技术是一种高效的污水深度处理 技术,是近年来工业污水处理领域的研究热点。臭 氧催化氧化法即在传统的单独臭氧氧化体系中引入 催化剂,以提高臭氧的氧化电势^[6-7],同时利用催化 剂协同臭氧氧化可以降低反应活化能或改变反应历 程,诱导臭氧分解产生比臭氧活性更高且几乎无选择 性的各类自由基(主要为羟基自由基•OH)^[8-10],达 到快速、最大限度去除有机物的目的。与其他处理方 法相比,臭氧催化氧化技术具有反应条件温和、处理 效果好、便于连续操作、适用范围广和无二次污染等 优点^[11],在焦化废水的深度处理方面,具有很好的 应用前景。本文采用臭氧催化氧化工艺进行现场中 试,对深度处理焦化废水进行研究,以期为工程设计 和实施提供参考。

1 试 验

1.1 试验用水

试验用水为西北地区某焦化公司经 A²/0 工艺 处理后的二沉池出水,水质特性如下:COD_{er}为 140 ~ 200 mg/L;NH₃-N为 0.7~2.9 mg/L;pH为 7.15~ 8.35;温度为 25~37 ℃;色度为 500~700 倍。

1.2 试验装置及方法

试验装置主要由臭氧发生系统、臭氧催化氧化 反应器装置和臭氧尾气破坏装置组成,如图1所示。 通过臭氧发生器来制备臭氧,臭氧经气体流量计控 制流量后进入臭氧催化氧化反应器参与反应。反应 器中填充的是负载型双组分金属氧化物催化 剂 SODO-II(催化剂指标参数见表1),填充率为 70%,上下端用微孔隔板固定,底部装有钛合金微孔 曝气器,保证气体以较小体积形态均匀分布。



oxidation equipment

表 1 催化剂指标参数 Table 1 Index parameters of the catalysts

催化剂载体	粒径/mm	比表面积/(m ² ・g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ・g ⁻¹)	堆密度/(g・mL ⁻¹)	抗压强度/(N・粒⁻¹)
活性氧化铝 γ-Al ₂ O ₃	3~5	≥180	0.4~0.6	0.65~0.75	≥100

臭氧催化氧化反应器装置为 316L 材质的圆 柱罐,尺寸 φ600 mm×2 200 mm。反应器采用上向 流形式,底部进水,上部出水。臭氧从反应器底部 进入,采用臭氧发生器(青岛国林纯氧源 CF-G-2-100 g型)现场制备,臭氧最大产生量为100 g/h,以干燥氧气为气源。为保证催化剂、臭氧和 水充分接触,采用循环水泵对反应器中的反应液 进行循环。反应过程中产生的尾气经尾气破坏器 后排入空气中。 试验分2个阶段:第一阶段为考察影响因子阶段,采用静态间歇式反应,每次将反应器贮满水后开启循环水泵通入臭氧开始试验,每隔30min取一次样,分析水样的pH值、COD。等参数。第二阶段为稳定运行阶段,采用第一阶段摸索的最佳条件进行连续稳定运行68d,每天三班各取一个进出水水样进行测试。

1.3 分析方法及仪器

COD_{er} 的测定采用哈希 COD 快速测定仪(型号

DRB200、DR890);pH采用WTW便携式水质测定仪(型号 Multi3410);臭氧浓度检测仪表为德国 KROHNE OPTISYS CL 1100;色度采用稀释倍数法; 比表面积和孔隙率采用美国 Miromeritics 公司 ASAP2020M 全自动比表面积及孔隙率分析仪。

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加量和反应时间的影响

采用臭氧催化氧化反应器进行不同臭氧投加量 和不同反应时间的中试试验,分别研究臭氧投加量 (45、80、140、220、280、320 mg/(L・h))对焦化废水 COD_{er} 去除率的影响。每个投加量重复5次试验, 取样本的平均值,试验结果如图2所示。



Fig. 2 Effect of ozone dosage on COD_{er} removal rate

2016 年第5期

由图2可以看出,随着臭氧投加量的增加,可以 有效地提高 COD_{er} 去除率,当反应时间为 2 h 时,臭 氧投加量分别为 45、80、140、220、280、320 mg/(L·h)时, COD_{er}的去除率分别为 59.9%、 68.2%、68.1%、75.7%、73.5%、76.8%。对于同一 种废水,臭氧投加浓度提高1倍,其达到相同 COD。 浓度的时间缩短1h左右,且延长各自反应时间甚 至到4 h,最终出水 COD_{er} 均为 60 mg/L 以下,后 5 种投加浓度的最终出水 COD。均为 40 mg/L 以下。 可以认为,继续延长反应时间,对有机污染物的降解 去除有限。当臭氧投加量为45 mg/(L·h)时,水中 臭氧含量较低,无法满足污染物降解需求,因而 COD_{er} 去除率较低。当水中臭氧含量较大时,水中 充足的臭氧以及产生的大量羟基自由基·OH 能快 速与有机物反应,因而 COD_a 去除率高。在投加较 高浓度的臭氧时,虽然在反应初始阶段会有较高浓 度的羟基自由基·OH 生成,但是由于自由基十分 活泼,大量共存于水中时,过多集中产生的高浓度羟 基自由基•OH 除与有机物反应外,没来得及反应 的自由基之间也可以相互作用而淬灭,大量生成的 羟基自由基·OH 迅速被消耗掉^[12]。因此,确定最 佳臭氧投加量需要找到其经济有效的平衡点,需考 虑去除单位 COD。消耗的臭氧含量,见表2。

Table 2 Uzone consumption of the removal of unit COD_{cr}									
臭氧投加量/	COD _{er} 去除量/(mg・L ⁻¹)		臭氧投加量/COD _{er} 去	臭氧投加量/COD _{cr} 去除量/(kg・kg ⁻¹)					
$(mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1})$	1 h	2 h	1 h	2 h					
45	89	118	0. 51	0.76					
80	102	128	0.78	1.25					
140	89	113	1.57	2.48					
220	120	140	1.83	3.14					
280	106	122	2.64	4.59					
320	128	146	2.50	4.38					

表2 去除单位 COD_{er} 消耗的臭氧含量

由表2可知,COD_{er}去除量随臭氧投加量的增加而增加,而去除单位COD_{er}消耗的臭氧含量也随之增加,这说明随着臭氧投加量的增加,臭氧利用效率降低。因而应保持臭氧投加量在一个经济有效的范围内,最大限度地保证废水中连续稳定地产生浓度较高的羟基自由基·OH,并迅速充分地与水中的有机物反应,避免高浓度臭氧在水中分解。因此在满足出水标准要求的基础上,选择

经济的臭氧投加量,有利于降低运行成本。在本研究中选择80 mg/(L・h)。

在臭氧投加量为80 mg/(L・h)时,考察反应时 间对COD_{er}去除率的影响,如图3所示。随着臭氧 催化氧化反应的进行,COD_{er}去除率不断提高,当反 应3h时,COD_{er}去除率基本趋于稳定,这是由于废 水中原有或经臭氧催化氧化后生成的某些难于被氧 化分解的有机物存在。由于正常来水的COD_{er}在 140~200 mg/L,而反应时间 1.5 h 时,去除率超过 了 60%,即能满足排放标准(≤80 mg/L),故反应时 间选择 1.5 h。





Fig. 3 Effect of reaction time on COD_{er} removal rate

2.2 初始 pH 值的影响

为考察初始 pH 值对臭氧催化氧化工艺的影响,试验中人为改变进水的 pH 值为 2、3、5、9、11,与 正常进水的 pH 值(7~8)进行对比,如图 4 所示。



由图4可知,当进水在酸性条件下,COD_{er}的去 除率较低,这是因为在酸性环境下不利于·OH的 存在,导致·OH自由基反应的减少,也就是说在酸 性环境中起主要氧化作用的物质是臭氧分子。随着 pH值升高,COD_{er}的去除率不断上升,当pH值升至 9时,COD_{er}的去除率达到最高 69.2%,这是因为水 中OH⁻离子浓度的增加有利于臭氧分解产生羟基 自由基·OH,引发链式反应,加速了羟基自由 基·OH的大量产生,由于·OH自由基的氧化性极 强(氧化还原电位 2.8 V),且氧化反应没有选择性, 能快速与大部分有机物进行反应,从而使去除率增 加。但当 pH 值大于 9 时,COD_{er}的去除率开始下 降,这说明并不是 pH 值越高就越有利于 COD_{er}的 去除。如果 pH 值过高,体系内生成的羟基自由基 ·OH 浓度过高,其相互之间发生的碰撞而淬灭生 成过氧化氢的几率也随之增大,导致体系内自由基的大量消耗^[12]。也有研究认为碱性溶液中的 OH⁻将捕获 O₃裂解产生 · O 自由基,使 · OH 减少,导致去除率降低^[13]。还有研究认为,臭氧的溶解度因pH 值升高而下降,造成传质推动力下降^[14]。因此 臭氧催化氧化反应进水最好控制在中性或偏碱性,本研究生化后焦化废水为 7.15~8.35,从经济等方面综合考虑不需要调整 pH 值。

2.3 催化剂的影响及主要作用

将添加 SODO-II催化剂的臭氧催化氧化和单独 臭氧氧化在相同的反应条件下进行对比,可知臭氧催 化氧化降解 COD_{er}速率明显快于单独臭氧氧化,且在 相同反应时间下对 COD_{er}的去除率也比臭氧单独氧 化提高了 50%。 C_0 为废水初始 COD_{er}浓度, C_t 为反 应时间 t 时的废水 COD_{er} 浓度,以-ln(C_t/C_0)对反应 时间作图可以看出二者具有明显的线性关系(见图 5)、符合拟一级动力学关系-ln(C_t/C_0)=kt。其中单 独臭氧氧化时,反应速率常数 $k(s^{-1})$ 为0.093,相关 系数为0.915 7;臭氧催化氧化时,反应速率常数 k(s^{-1})为0.312,相关系数为0.936 6。臭氧催化氧化 的反应速率是单独臭氧氧化的 3.35 倍,说明了该催 化剂的高催化活性。



图5 臭氧催化氧化和臭氧氧化降解 CODer 的

 $\left[-\ln(C_t/C_0)\right]-t$ 拟合图

Fig. 5 Plots of $\left[-\ln(C_t/C_0)\right]$ t for degradation of COD_{er}

by ozone catalytic oxidation and ozone oxidation process

试验采用的是使用一年多的催化剂,因而催化 剂对 COD_{er} 的吸附去除贡献可以忽略,采用 24 h 静态吸附试验(吸附前后 COD_{er} 去除率≤1%)也验证 了同样结论。催化剂的添加提高了 COD_{er} 的去除效 率,主要是由于在臭氧催化氧化的条件下,臭氧的利 用率得到了提高,同时在催化剂的协同作用下促使 了羟基自由基・OH 的大量产生。

采用催化剂 SODO-II 的臭氧催化氧化,将进水

COD_{er}为140~200 mg/L的生化后焦化废水处理到 COD_{er}小于80 mg/L,臭氧投加量为80 mg/(L・h), 反应时间为1.5 h,即臭氧投加量为120 mg/L,远小 于目前研究报道的采用臭氧催化氧化^[15-16]、臭氧氧 化^[13]、臭氧/活性炭联合^[17]等工艺深度处理焦化废 水的臭氧投加量。

2.4 臭氧催化氧化工艺运行的稳定性

采用臭氧催化氧化反应器进行为期 68 d 的连续中试试验,臭氧投加量为 80 mg/(L・h),反应时间为 1.5 h,流量为 250 L/h。供试废水 COD_{er}为 140~200 mg/L,pH 为 7.15~8.35。每天三班各取一个进出水水样进行测试,取 3 组数据的平均值作为该日的运行数据,结果如图 6 所示。



图6 臭氧催化氧化对 CODer 的去除效果

Fig. 6 COD_{er} removal rate by ozone catalytic oxidation

由图 6 可见,当进水 COD_{er} 在 140 ~ 200 mg/L 时,出水 COD_{er} 均小于 80 mg/L,达到《炼焦化学工 业污染物排放标准》(GB 16171—2012)的直接排放 限值要求,平均去除率大于 60%,运行稳定可靠。

从现场运行情况看,进水污浊发黄,透明度较低,经臭氧催化氧化反应器处理后,出水清澈,可见 臭氧催化氧化工艺对色度的去除效果非常好,进水 色度平均在 500 ~ 700 倍,出水色度均小于 30 倍。 臭氧催化氧化单元进水 pH 平均值 8.01,反应 1.5 h 出水 pH 平均值 7.78,降低 0.23,可能在臭氧催化氧 化反应的过程中,水中存在的一些单环或多环结构 的有机物被氧化成小分子的羧酸,使水的 pH 值下 降。但同时在水中一定会有酸性物质的消耗和碱性 物质的增加,因而经氧化反应后水的 pH 值不会有 太大的变化。

当二沉池有过量悬浮物进入臭氧催化氧化反应 系统时,会消耗臭氧含量,引起出水水质的波动,因 而在实际工程中建议在臭氧催化氧化反应系统前增 加过滤装置。

2.5 催化剂的稳定性

在采用臭氧催化氧化工艺稳定运行了 68 d 后, 对催化剂进行了分析以判断催化剂的稳定性(表 3),催化剂比表面积、孔容、孔径、强度等物理性能 均无大的变化(本研究采用使用一年多的催化剂)。 臭氧催化氧化运行中,循环水泵的长期开启和每周 一次的气洗水洗也未磨损催化剂表面,反应器底部 也未出现催化剂粉末和集泥。

表 3 催化剂使用前后的参数 Table 3 Parameters of the catalysts before and after reaction

项目	比表面积/ (m ² ・g ⁻¹)	孔容/ (mL・g ⁻¹)	孔径/ nm	强度/ (N・g ⁻¹)
试验前催化剂	199.25	0. 48	5.66	140
试验后催化剂	198.75	0.46	5.76	139

2.6 经济性分析

臭氧催化氧化技术对焦化废水进行深度处理所 需设备简单,采用负载型双组分金属氧化物催化剂, 在工艺设备的有效运行期内不存在催化剂颗粒的流 失与破碎现象,不需要补充催化剂,不增加额外的运 行费用。因此臭氧催化氧化工艺的运行费用主要是 臭氧的制取费用。臭氧发生器的能耗主要是电耗, 工程化臭氧发生器的电耗约为13.5 kWh/kg(以 O₃ 计,按富氧源臭氧发生器考虑,包含臭氧发生器及制 氧机的能耗),按照试验最佳条件吨水臭氧投加量 为120 g/m³,折算得到电量消耗为1.62 kWh/m³,按 工业电费 0.8 元/kWh 计,可知吨水运行费用为 1.30 元,仅是传统强制混凝沉淀工艺的1/4~1/2。 因此采用臭氧催化氧化技术深度处理焦化废水在经 济上可行,具有很好的应用前景。

3 结 论

1)废水初始 pH 值、臭氧投加量和反应时间对 臭氧催化氧化工艺深度处理焦化废水生化出水效果 均有一定影响。最佳试验条件为:初始 pH 值为中 性或偏碱性,臭氧投加量为 80 mg/(L・h),反应时 间为1.5 h。试验结果为工艺选择和工程设计提供 了依据。

2)采用臭氧催化氧化工艺深度处理生化后焦 化废水,催化剂的高催化活性起到了重要作用。采 用自有催化剂 SODO-Ⅱ的臭氧催化氧化的反应速 率是臭氧单独氧化的 3.35 倍,且同等条件下对 COD_{er} 的去除率提高了 50%。

3)在最佳试验条件下,进水 COD_{er} 为 140 ~ 200 mg/L,采用自有催化剂 SODO-II(γ-Al₂O₃负 载型双组分金属氧化物)进行 68 d 的连续中试试验 结果表明,COD_{er} 平均去除率大于 60%,出水均满足 《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171— 2012)的直接排放限值要求,且工艺运行稳定。催 化剂使用前后,比表面积、孔结构等均未发生明显变 化,催化剂未发生失活现象。吨水运行费用为 1.30 元左右,仅是传统强制混凝沉淀工艺的 1/4~1/2, 同时臭氧催化氧化技术处理焦化废水不增加水中含 盐量,降低了焦化废水回用工艺段膜工艺的污染风 险。由此表明,采用臭氧催化氧化工艺深度处理生 化后焦化废水是可行和有效的。

参考文献(References):

- [1] 李光强,朱诚意.钢铁冶金的环保与节能[M].北京:冶金工业 出版社,2008.
- [2] 吴高明,刘汉杰,陆晓华.活性污泥法处理焦化废水 COD 不达标原因分析[J].环境科学与技术,2008,31(1):62-64.
 Wu Gaoming, Liu Hanjie, Lu Xiaohua. COD analysis of coking wastewater treatment with activated sludge[J]. Environmental Science & Technology,2008,31(1):62-64.
- [3] 郭 军. 臭氧催化氧化-超滤-反渗透深度处理焦化废水的工程实例[J]. 工业用水与废水. 2015,46(4):60-62.
 Guo Jun. Project example of coking wastewater advanced treatment by ozone catalytic oxidation-ultrafiltration-reverse osmosis[J]. Industrial Water & Wastewater, 2015, 46(4):60-62.
- [4] 赖 鹏,赵华章,叶正芳,等. 生物滤池 A/O 工艺处理焦化废水研究[J]. 环境科学,2007,28(12):2727-2733.
 Lai Peng,Zhao Huazhang, Ye Zhengfang, *et al.* Study on treatment of coking wastewater by A/O process of biological filter[J]. Environmental Science,2007,28(12):2727-2733.
- [5] 郭 胜,王光华,李文兵,等. 生物活性碳深度处理焦化废水的研究[J]. 洁净煤技术,2010,16(3):100-103.
 Guo Sheng, Wang Guanghua, Li Wenbin, *et al.* Study on advanced treatment of coking wastewater with biological activated carbon process[J]. Clean Coal Technology,2010,16(3):100-103.
- [6] Restivo J, Orfao J J M, Armenise S, et al. Catalytic ozonation of metolachlor under continuous operation using nanocarbon materials grown on a ceramic monolith[J]. Journal of Hazardous Materials,2012(4):249-256.
- [7] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmental,

2010,99(1/2):27-42.

- Bekar D, Czapski G, Duchovny I. Carbonate radicals in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions [J].
 Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(10):2206-2210.
- [9] Cristensen K, Sehested K, Corfitzen H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures [J]. Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(9):1588-1596.
- [10] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(10):676-681.
- [11] 潘璐阳,王树涛,张兰河,等.掺杂型纳米 MnO₂/Al₂O₃催化剂 的制备及催化臭氧化处理驱油污水二级出水[J]. 硅酸盐通 报,2015,34(8):2260-2266.

Pan Luyang, Wang Shutao, Zhang Lanhe, *et al.* Preparation of doped nano-MnO₂/Al₂O₃ catalyst and catalytic ozonation of secondary effluent of oil extraction wastewater for advanced treatment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34 (8): 2260-2266.

- [12] 侯艳君. 臭氧/金属氧化物催化降解水中有机物的研究[M]. 哈尔滨:黑龙江大学出版社,2013.
- [13] 刘 璞,张 垒,王丽娜,等. 臭氧氧化深度处理焦化废水的 实验研究[J]. 广州化工,2014,42(19):67-68,73.

Liu Pu, Zhang Lei, Wang Li'na, *et al.* Experimental research on advanced treatment of coking wastewater by ozone oxidation [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42 (19):67-68, 73.

[14] 张 晖,程 江,杨卓如,等.水中对硝基酚的臭氧化研究
 [J].化工学报,1996,47(4):488-494.

Zhang Hui, Cheng Jiang, Yang Zhuoru, *et al.* Ozonation of 4-nitrophenol in Aqueous solrtion [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1996,47(4):488-494.

- [15] 刘 璞,张 垒,王丽娜,等. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水的实验研究[J]. 资源节约与保护,2015(4):42-43.
 Liu Pu,Zhang Lei,Wang Li'na, et al. Experimental research on advanced treatment of coking wastewater by ozone catalytic oxidation [J]. Resources Economization & Environment Protection, 2015(4):42-43.
- [16] 彭 枫,潘 霞. 焦化废水生化出水深度处理试验研究[J].
 环境工程,2014,32(5):14-16,39.
 Peng Feng, Pan Xia. Experimental study on advanced treatment of biologically treated coking wastewater[J]. Environmental Engineering,2014,32(5):14-16,39.
- [17] 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.