

不同高级氧化工艺处理焦化废水二级生化工艺出水研究

何 灿,陈卓苗,李懿南,武昭钰,黄国微,王 灿,王建兵

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:针对焦化废水二级生化处理工艺出水化学需氧量(COD)难以达标的问题,采用实际焦化废水,通过开展半连续实验室小试试验,对比研究了单独臭氧氧化、 O_3/H_2O_2 氧化和 UV-Fenton 氧化 3 种工艺深度处理焦化废水的效果,并对不同工艺出水的 UV₂₅₄、BOD₅/COD、发光细菌毒性、三维荧光光谱进行分析,研究不同高级氧化工艺对出水水质的影响规律。结果表明:增加臭氧投加量和添加 H_2O_2 能显著提高焦化废水二级生化工艺出水中有机物的去除效果。进水 COD 为 (200 ± 10) mg/L、 O_3 投加量为 30 mg/L 时,反应 120 min 后单独臭氧氧化对 COD 的去除率仅为 36%;而对于 UV-Fenton 氧化,进水 COD 为 (200 ± 10) mg/L、 H_2O_2 (30%) 投加浓度为 2 g/L、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为 1:10 时,COD 的去除率为 50%;单独臭氧氧化和 UV-Fenton 均不能满足排放标准。进水 COD 为 (200 ± 10) mg/L、 O_3 投加量为 30 mg/L、 H_2O_2 (30%) 投加浓度为 2 g/L,反应 120 min 后 COD 去除率达到 63%, O_3/H_2O_2 氧化工艺出水 COD 达到 74 mg/L,满足 GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》的要求。3 种工艺中, O_3/H_2O_2 氧化的 COD 去除效果最好,这主要归因于 O_3 和 H_2O_2 协同产生强氧化性自由基,但当 H_2O_2 浓度过高时,体系中产生的 $\cdot OH$ 反而与 H_2O_2 反应,从而导致 O_3/H_2O_2 体系的氧化能力下降。3 种工艺都能有效降低出水毒性,出水发光细菌急性毒性试验显示,单独 O_3 氧化、 O_3/H_2O_2 氧化处理 15 min 后,相对发光度分别上升到 90% 和 87%,UV-Fenton 氧化处理 30 min 后,出水的相对发光度上升到 71.57%。与单独臭氧氧化和 O_3/H_2O_2 氧化工艺相比,UV-Fenton 工艺处理出水急性毒性相对较高,可能与臭氧的消毒作用有关。3 种工艺对废水可生化性的提高程度不明显,BOD₅/COD 从 0.02 最大提升到 0.1 左右。UV₂₅₄ 和三维荧光光谱的对比分析表明,3 种工艺对出水中芳香族化合物和荧光物质具有明显的分解作用。单独 O_3 氧化可优先降解废水中腐植酸类物质中的共轭双键结构,而 O_3/H_2O_2 氧化工艺对环状共轭污染物的氧化效果更显著。随着 UV-Fenton 氧化处理,焦化废水中大分子的类腐植酸以及紫外区类富里酸优先被氧化降解,最终转化为可见区类富里酸和类蛋白质,而类蛋白质和可见区类富里酸物质在出水中仍存在较高浓度,UV-Fenton 氧化工艺对荧光物质去除能力最差。

关键词:焦化废水;深度处理;臭氧氧化; H_2O_2/O_3 ;UV-Fenton

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)03-0122-07

Treatment of the secondary biochemical effluent from coking wastewater by different advanced oxidation processes

HE Can, CHEN Zhuomiao, LI Yi'nan, WU Zhaoyu, HUANG Guowei, WANG Can, WANG Jianbing

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

收稿日期:2019-04-10;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19041001

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20907072)

作者简介:何 灿(1984—),男,安徽安庆人,高级工程师,博士研究生,从事工业废水深度处理技术研究。E-mail:hecan086@163.com。通讯作者:王建兵,教授,博士生导师,从事煤炭开采加工与转化过程中的污染控制原理、方法与技术研究。E-mail:wangjb@cumt.edu.cn

引用格式:何灿,陈卓苗,李懿南,等.不同高级氧化工艺处理焦化废水二级生化工艺出水研究[J].洁净煤技术,2019,25(3):122-128.

HE Can, CHEN Zhuomiao, LI Yi'nan, et al. Treatment of the secondary biochemical effluent from coking wastewater by different advanced oxidation processes[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 122-128.



移动阅读

Abstract: The COD of the effluent from the secondary biological treatment process of coking wastewater couldn't meet the standard. In order to resolve the problem, the effects of advanced treatment of coking wastewater by single ozonation, O_3/H_2O_2 oxidation and UV-Fenton processes respectively, were investigated through laboratory test, which were carried out in semi-continuous mode. The quality of effluent from the different processes were analyzed, where UV_{254} , BOD_5/COD , the luminescent bacteria toxicity, three-dimensional fluorescence spectrum were evaluated. The influence of different advanced oxidation processes on effluent quality was explored. The results show that the increase of ozone dosage and addition of H_2O_2 can significantly enhance the removal of organic compounds in the secondary biochemical effluent from coking wastewater. When the COD of the influent is (200 ± 10) mg/L, the average COD removal rate for 120 min reaction in single ozonation process is 36% with the ozone dosage of 30 mg/L. When the COD of the influent is (200 ± 10) mg/L, the average COD removal rate for 120 min reaction in UV-Fenton process is 50% with the H_2O_2 dosage of 2 g/L and the molar ratio of Fe^{2+} and H_2O_2 of 1 : 10. When the COD of the influent is (200 ± 10) mg/L, the average COD removal rate for 120 min reaction in O_3/H_2O_2 oxidation process is 63% with the ozone dosage of 30 mg/L and H_2O_2 dosage of 2 g/L, which meets the Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry, China (GB 16171—2012). Among the three processes, the O_3/H_2O_2 oxidation process is the most effective for organic compounds removal. This is mainly attributed to the synergistic production of strong oxidizing radicals by O_3 and H_2O_2 . However, when the concentration of H_2O_2 is too high, $\cdot OH$ produced in the system reacts with H_2O_2 instead, resulting in the decline of oxidation capacity of O_3/H_2O_2 system. All the three processes can reduce its toxicity. The results of acute toxicity test of with luminescent bacteria shows that the relative luminosity of effluent after single ozonation and O_3/H_2O_2 oxidation for 15 min increases to 90% and 87%, respectively. After UV-Fenton oxidation for 30 min, the relative luminescence of effluent increases to 71.57%. Compared with single ozonation and O_3/H_2O_2 oxidation process, the effluent of UV-Fenton treatment has relatively higher acute toxicity, which may be related to the disinfection effect of ozone. The three processes can hardly improve its biodegradability, while BOD_5/COD only increases from 0.02 to about 0.1. The comparative analysis of UV_{254} and EEM (Excitation-emission Matrix) show that the three processes have obvious decomposition effect on aromatic compounds and fluorescent substances in the secondary biochemical effluent. The conjugated double-bond substances of humic acid-like substances in wastewater can be preferentially degraded in single ozonation process, while O_3/H_2O_2 oxidation process has more significant oxidation effect on cyclic conjugated pollutants. In the UV-Fenton process, humic acid-like substances and UV-fulvic acid-like in coking wastewater are oxidized preferentially, and eventually converted into visible fulvic acid-like and protein-like, which still have relatively high concentration in the effluent. Among the three oxidation processes, the removal of fluorescent substances by UV-Fenton oxidation process is the worst.

Key words: coking wastewater; advanced treatment; ozonation; H_2O_2/O_3 ; UV-Fenton

0 引言

焦化废水是典型的高浓度难降解有毒有害废水,一般先进行蒸氨、除油和萃取脱酚等物化预处理,再进行生化处理去除有机物和氨氮^[1-2]。由于焦化废水可生化性差,生化处理工艺一般采用较长的水力停留时间(70 h左右)和较高的回流比(100%~300%)。尽管如此,二级生化工艺出水化学需氧量(COD)仍高达200 mg/L左右,难以达标排放,必须进行深度处理^[3-8]。近年来,焦化废水深度处理的高级氧化工艺(AOPs)受到广泛关注^[9-14]。桂玉明^[15]发现单独 O_3 氧化能有效分解焦化废水中的有机物。刘金泉等^[16]研究了AOPs对某焦化公司生化出水的深度处理效果,发现 H_2O_2/O_3 工艺对COD的去除率相比单独 O_3 氧化有一定程度提高,单纯采用COD作为评价指标并不能准确反映AOPs对焦化废水中有机污染物的降解作用。李东伟等^[17]研究了UV-Fenton试剂处理焦化废水,发现 H_2O_2 投加量6 g/L、 $FeSO_4$ 投加量2 g/L、

反应时间75 min、pH=6的反应条件下,COD去除率达到86%。

尽管目前AOPs深度处理焦化废水研究取得了显著进展,但鲜见不同AOPs处理焦化废水对比以及出水水质变化规律分析。本文开展单独 O_3 氧化、 O_3/H_2O_2 氧化、UV-Fenton氧化等工艺深度处理焦化废水研究,系统比较不同工艺的处理效果,探索不同处理工艺出水水质特征,为焦化废水处理工艺的选择提供技术支撑。

1 试验

1.1 试验用水

试验用水取自北方某钢铁企业焦化废水二级生化处理工艺的二沉池出水,各项水质指标见表1。试验所用试剂均为分析纯。试验所需溶液均用高纯水配制。

1.2 试验方法

O_3 氧化试验在间歇式反应装置内进行,反应器($h=800$ mm, $\phi=60$ mm)单次处理的废水体积

表1 焦化废水二级生化处理出水基本水质指标
Table 1 Water quality characteristics of secondary biochemical effluent from coking wastewater

pH	COD 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总有机碳 TOC 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	生化需氧量 BOD ₅ 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV ₂₅₄ 值/ cm^{-1}
9.30±0.05	200±10	60±4	6±1	3.89±0.1

为 500 mL。以干燥纯氧气(0.08 MPa)为气源,采用臭氧发生器(HTU-500G2, Longevity Resource, Canada)现场制取 O₃,经反应器底部通过多孔钛板持续通入。反应过程中产生的尾气由尾气净化装置(Na₂S₂O₃+KI 溶液)吸收。进行 O₃/H₂O₂ 氧化试验,需事先在反应器中加入 H₂O₂ 溶液。紫外-Fenton 氧化试验在紫外催化反应器中进行,取 300 mL 废水于 500 mL 烧杯中,调节 pH=4,加入 FeSO₄ 溶解,再加入 H₂O₂ 溶液,快速搅拌混匀倒入反应器中,在一定的紫外光强度照射下进行反应。每隔一定时间取样,水样经 0.45 μm 过滤后分析其水质。

1.3 分析方法

COD 测定采用 K₂Cr₂O₇ 冷凝回流消解+滴定法,BOD₅ 采用稀释接种法进行测定^[18]。H₂O₂ 采用钛盐光度法测定,UV-Fenton 工艺出水的 COD 测试时扣除残余 H₂O₂ 对 COD 的贡献。UV₂₅₄ 值采用紫外分光光度计(Hach DR5000, USA)测定。焦化废水毒性采用发光细菌急性毒性试验方法分析。三维荧光光谱采用荧光分光光度计(Hitachi F-7000, Japan)分析。激发光波长(λ_{ex})为 200~450 nm,发射光(λ_{em})波长为 200~600 nm,步长均为 5 nm,激发光波及发射光波的狭缝宽度均采用 10 nm,扫描速度为 12 000 nm/min, PMT 电压为 700 V。

2 结果与讨论

2.1 单独臭氧氧化深度处理焦化废水

不同臭氧投加量下,臭氧氧化深度处理焦化废水时 COD 去除率的变化如图 1 所示。由图 1 可知,臭氧投加浓度越高,焦化废水中 COD 去除率越高。臭氧投加量为 30 mg/L 时,反应 120 min 后 COD 去除率仅为 36%,240 min 后 COD 去除率为 46%,COD 值降至 108 mg/L,高于 GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》中新建企业 COD 直接排放浓度限值(80 mg/L),接近现有企业 COD 直接排放浓度限值(100 mg/L)。臭氧投加量增加到

55 mg/L 时,COD 去除率没有大幅增加。如果臭氧氧化反应时间采用 240 min,所需反应器体积大,且通入反应器中臭氧量也成倍增加。如果臭氧投加量增加到 55 mg/L,此时虽然 COD 去除率增加幅度不大,但通入反应器的臭氧量也显著增加。由于臭氧的制备成本较高,因此臭氧氧化工艺的停留时间和臭氧投加量不宜过大。

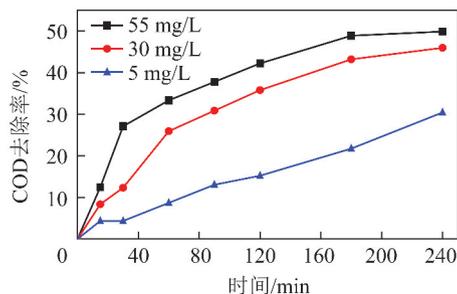


图1 臭氧投加量对焦化废水中 COD 去除率的影响

Fig. 1 Effect of ozone dosage on COD removal

2.2 O₃/H₂O₂ 工艺深度处理焦化废水

H₂O₂ 投加量对 O₃/H₂O₂ 深度处理焦化废水效果的影响如图 2 所示。由图 2 可知,H₂O₂ 的存在可明显提高臭氧氧化体系的处理效果^[6-8]。通入 30 mg/L 的 O₃ 和加入 2 g/L 的 H₂O₂,反应 120 min 后 COD 的去除率增加到 63%,出水 COD 降低到 74 mg/L,低于 GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》中新建企业 COD 直接排放浓度限值(80 mg/L)。

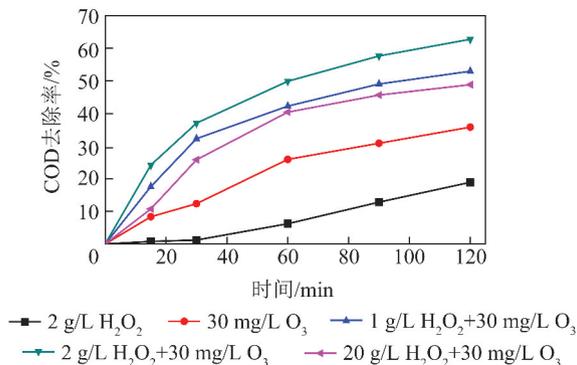
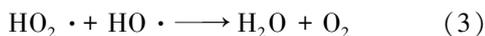
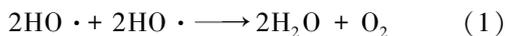


图2 H₂O₂ 投加量对焦化废水中 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of H₂O₂ dosage on COD removal

H₂O₂ 加入量从 1 g/L 增至 2 g/L,COD 去除率明显提高,从 2 g/L 增至 20 g/L 时,COD 去除率降低。COD 去除率随 H₂O₂ 加入量的增加先升高后降低,这是由于在 O₃/H₂O₂ 氧化体系中,H₂O₂ 作为引发剂,能促使更多 O₃ 分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。伴随 H₂O₂ 的增加,生成的 $\cdot\text{OH}$ 浓度增大,从而加速了焦化废水中有机污染物的降解,提升了 COD 降解效率。Andreozzi 等^[19]提出了 $\cdot\text{OH}$

破灭的3个反应式为



由此推断: H_2O_2 浓度增加到一定程度后,体系中产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 未能及时与有机物反应,反而与 H_2O_2 或其他物质反应而被消耗^[16],从而导致 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的氧化能力下降,因此使得焦化废水的COD去除率反而降低。

2.3 UV-Fenton 工艺深度处理焦化废水

在 $\text{pH}=4$ 时, Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比对焦化废水处理效果的影响如图3所示。由图3可知,随着 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比的升高,COD的去除率先增加后降低。 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比为1:10时,COD的去除速度最快,反应120 min后COD去除率为50%。

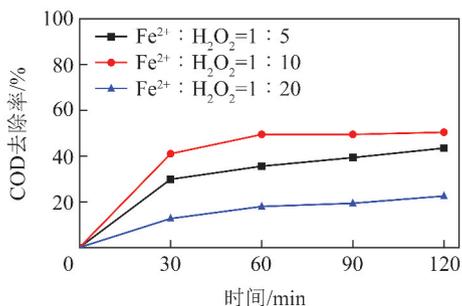
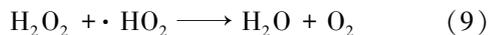
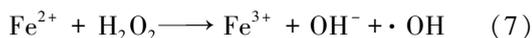
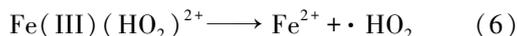
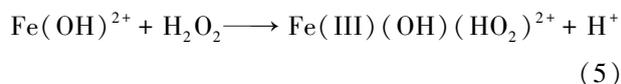


图3 Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比对COD去除率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of Fe^{2+} and H_2O_2 on COD removal

在Fenton氧化工艺处理废水的过程中主要发生以下反应:



由式(4)~(9)可知,过量的 H_2O_2 会与最初产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应(式(8)、(9)),导致溶液中 $\cdot\text{OH}$ 数量减少,过量的 H_2O_2 会使 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,导致 $\cdot\text{OH}$ 生成量降低,氧化反应效率下降。另外,过量的 H_2O_2 也会对COD测试产生干扰。因此,在UV-Fenton试验中,选取30% H_2O_2 投加量为2 g/L。此时 H_2O_2 投加量为COD去除理论投加量的8倍, H_2O_2 是足量的。

2.4 不同高级氧化工艺出水水质特征变化

UV_{254} 可表征水中腐植质类大分子有机物以

及含C=C双键和C=O双键的芳香族化合物含量^[5]。焦化废水二级生化出水初始 UV_{254} 值为 3.89 cm^{-1} ,说明其含有大量的不饱和和共轭体系芳香族污染物。不同工艺深度处理焦化废水出水 UV_{254} 随时间的变化规律如图4(a)所示。其中,单独 O_3 氧化的 O_3 浓度30 mg/L、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化在 O_3 浓度30 mg/L、 H_2O_2 投加量2 g/L的条件下进行;UV-Fenton氧化工艺在初始 $\text{pH}=4$ 、 H_2O_2 投加量为2 g/L、 Fe^{2+} 和 H_2O 摩尔比=1:10的条件下进行。由图4(a)可知,3种工艺都能有效去除焦化废水二级生化工艺出水中的芳香族化合物。且 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化和单独 O_3 氧化对芳香族化合物的去除效果接近,二者处理效果明显优于UV-Fenton氧化工艺。可见芳香族化合物的去除主要是由于 O_3 氧化,而UV-Fenton工艺的混凝作用对其去除效果有限。

单独 O_3 氧化、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化和UV-Fenton氧化工艺深度处理焦化废水中,出水 BOD_5/COD 的变化规律如图4(b)所示。臭氧氧化体系中 BOD_5/COD 值呈先增后减的趋势。UV-Fenton氧化工艺中 BOD_5/COD 值略升高后基本不变。总的来说,3种工艺的深度处理对焦化废水二级生化工艺出水的可生化性提高程度非常有限, BOD_5/COD 从0.02最大提升到0.10左右,深度处理后可生化性仍较差。

3种工艺的出水毒性变化如图4(c)所示。未经处理的焦化废水中有毒难降解污染物较多,相对发光率仅为40%左右,急性毒性较大。经过单独 O_3 氧化和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化处理15 min后,相对发光度分别上升到90%和87%,随后出水的相对发光度保持稳定。经过UV-Fenton氧化处理30 min后,出水的相对发光度上升到71.57%,随后出水的相对发光度基本保持稳定。同单独 O_3 氧化和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化工艺相比,UV-Fenton工艺处理出水急性毒性相对较高。

不同工艺出水EEM图谱如图5所示。由图5可知,焦化废水二级生化工艺出水的荧光强度等高线非常密集,荧光强度大,特征荧光峰难以辨认,具有荧光性的有机物浓度非常高。因此,焦化废水二级生化工艺出水中存在大量的类富里酸、类蛋白、腐植酸等可溶性有机污染物。单独 O_3 氧化、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化和UV-Fenton氧化3种工艺对荧光物质具有明显的分解作用。反应30 min后,废水的荧光强度明显变小,已能分辨出特征荧光峰。3种工艺30 min出水表现出4种特征荧光峰,分别为紫外区类富里酸荧光峰($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 220 \sim 270 \text{ nm}/380 \sim 440 \text{ nm}$)、

可见区类富里酸荧光峰 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 310 \sim 370 \text{ nm}/$
 $370 \sim 450 \text{ nm}$)、类蛋白质荧光峰 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 250 \sim$

$290 \text{ nm}/300 \sim 350 \text{ nm}$)、类腐植酸荧光峰 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} =$
 $370 \sim 430 \text{ nm}/420 \sim 470 \text{ nm}$)^[20-23]。

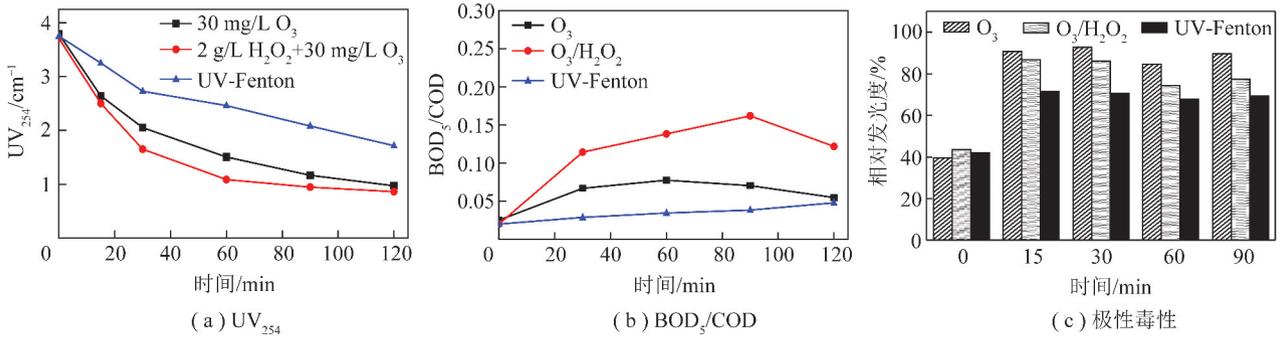


图4 不同工艺中出水的 UV₂₅₄、BOD₅/COD 和急性毒性变化规律

Fig. 4 UV₂₅₄, BOD₅/COD and acute toxicity changes of effluent from different processes

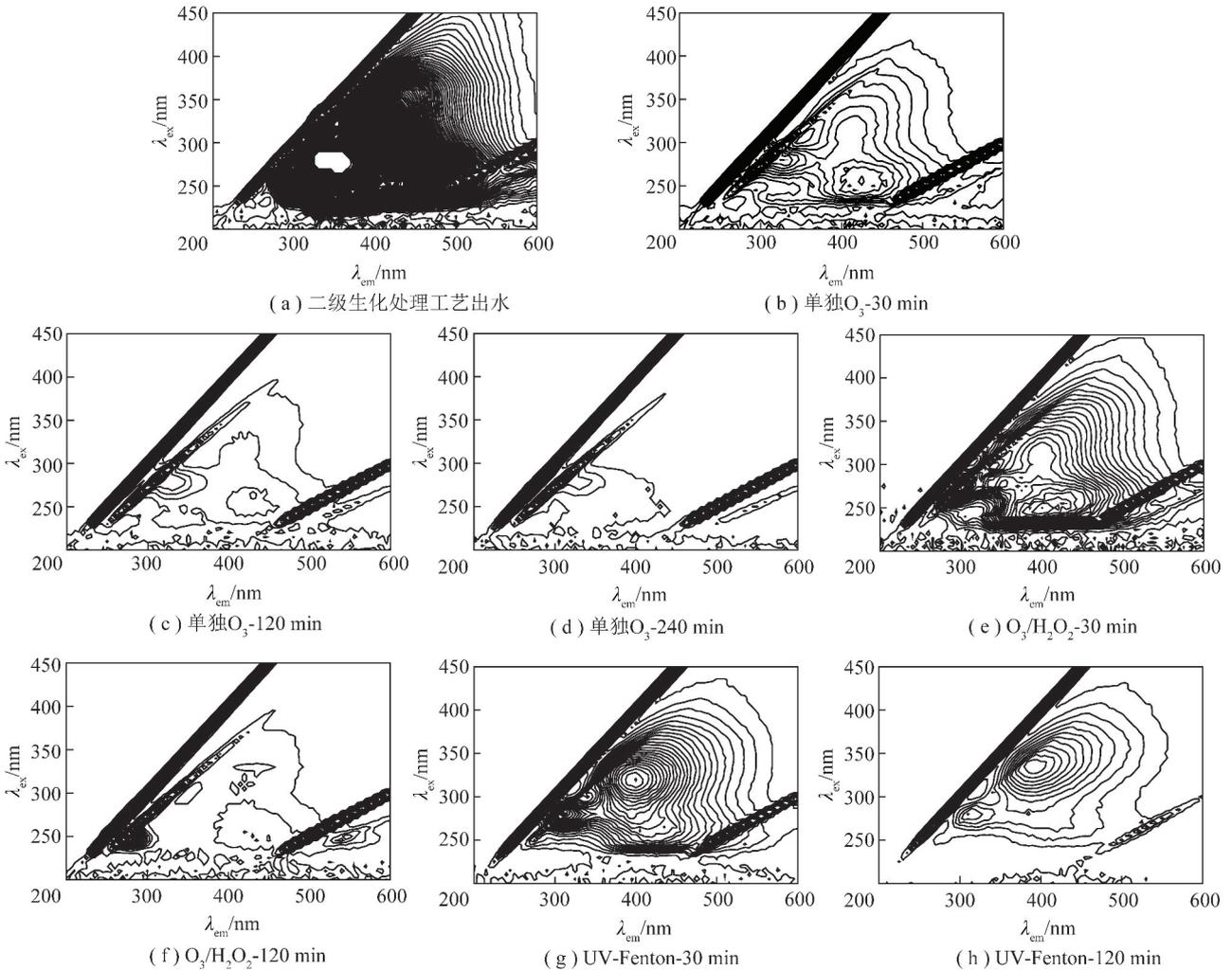


图5 不同工艺出水的三维荧光光谱

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectrum of effluent from different processes

单独 O₃ 氧化反应 120 min 后,出水中只能观察到 2 种特征荧光峰,分别是紫外区类富里酸荧光峰和类蛋白质荧光峰,其他荧光峰较微弱,说明 O₃ 可优先降解废水中腐植酸类物质中的共轭双键结构。反应 240 min 后,类蛋白质荧光峰虽然仍能观察到,

但荧光强度大幅减弱,而类富里酸与类腐植酸荧光峰基本消失。

O₃/H₂O₂ 氧化反应 120 min 时,出水中类腐植酸和类蛋白质的荧光信号完全消失,仅在可见光区观察到微弱的类富里酸荧光峰 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 310 \sim 370$

nm/370 ~ 450 nm)。相比单独 O_3 氧化, O_3/H_2O_2 氧化工艺对环状共轭污染物的氧化效果更显著。

UV-Fenton 氧化 120 min 后,出水主要表现出类蛋白质以及可见区类富里酸的荧光峰,紫外区类富里酸位置以及类腐植酸位置的荧光强度较弱。因此,随着 UV-Fenton 氧化处理,焦化废水中大分子的类腐植酸以及紫外区类富里酸优先被氧化降解,最终转化为可见区类富里酸和类蛋白质,而类蛋白质和可见区类富里酸物质在出水中仍存在较高浓度。相比单独 O_3 氧化和 O_3/H_2O_2 氧化工艺,UV-Fenton 氧化工艺对荧光物质去除能力要差一些。

3 结 论

1) 对比分析了单独 O_3 氧化、 O_3/H_2O_2 氧化和 UV-Fenton 氧化 3 种工艺深度处理焦化废水二级生化出水。3 种工艺中, O_3/H_2O_2 氧化的 COD 去除效果最好,进水 COD 为 (200 ± 10) mg/L、 O_3 投加量为 30 mg/L、 H_2O_2 (30%) 投加浓度为 2 g/L、反应 120 min 后化学需氧量(COD)去除率达到 63%,出水 COD 达到 74 mg/L,满足 GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》要求。

2) 3 种深度处理工艺中均能有效去除废水中有有机物,大幅降低出水毒性,但对可生化性的提高作用非常有限。与单独 O_3 氧化和 O_3/H_2O_2 氧化工艺相比,UV-Fenton 工艺处理出水急性毒性相对较高,这可能与臭氧的消毒作用有关。

3) 3 种不同工艺深度处理焦化废水出水 UV_{254} 变化表明,芳香族化合物的去除主要是由于臭氧的氧化作用,而 UV-Fenton 工艺对其去除效果有限。

4) 通过三维荧光光谱对比分析可知,单独 O_3 氧化可优先降解废水中腐植酸类物质中的共轭双键结构,而 O_3/H_2O_2 氧化工艺对环状共轭污染物的氧化效果更显著,但 UV-Fenton 氧化工艺对荧光物质去除能力最低。

参考文献 (References):

[1] 欧阳曙光,冯驰,刘兆越,等.膜过滤结合 Fenton 法处理焦化废水的实验研究[J].现代化工,2019,39(4):162-165.
OUYANG Shuguang, FENG Chi, LIU Zhaoyue, et al. Experimental study on treating with coking wastewater by membrane filtration combining with Fenton method[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(4): 162-165.

[2] NA C, ZHANG Y, QUAN X, et al. Evaluation of the detoxification efficiencies of coking wastewater treated by combined anaerobic-anoxic-oxic (A_2O) and advanced oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 186-193.

[3] SHI L, WANG D, CAO D, et al. Is A/A/O process effective in toxicity removal? Case study with coking wastewater[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 142: 363-368.

[4] 单明军,吕艳丽,丛蕾.焦化废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2007.

[5] MARTINS R C, QUINTA-FERREIRA R M. Comparison of advanced oxidation processes (AOPs) based on O_3 and H_2O_2 for the remediation of real wastewaters[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2011, 14(2): 282-291.

[6] HWANG T M, OH B S, YOON Y, et al. Continuous determination of hydrogen peroxide formed in advanced oxidation and electrochemical processes[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 43(13): 267-273.

[7] BEDUK F, AYDIN M E, OZCAN S. Degradation of malathion and parathion by ozonation, photolytic ozonation and heterogeneous catalytic ozonation processes[J]. Clean - Soil Air Water, 2012, 40(2): 179-187.

[8] MA Dehua, CHEN Lujun, LIU Cong, et al. Biological removal of antiandrogenic activity in gray wastewater and coking wastewater by membrane reactor process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 33(7): 195-202.

[9] XIE R, WU M, QU G, et al. Treatment of coking wastewater by a novel electric assisted micro-electrolysis filter[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 66: 165-172.

[10] WEI Z, LIANG F, LIU Y, et al. Photoelectrocatalytic degradation of phenol-containing wastewater by $TiO_2/g-C_3N_4$ hybrid heterostructure thin film[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 600-606.

[11] 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.

[12] 章丽萍,项俊,严振宇,等. O_3 降解水杨羟肟酸选矿废水机理研究[J].矿业科学学报,2019,4(1):79-85.
ZHANG Liping, XIANG Jun, YAN Zhenyu, et al. Mechanism study on ozonation degradation of salicylhydroxamic acid in flotation wastewater[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2019, 4(1): 79-85.

[13] 彭思伟,戴子瑜,何绪文.煤制油废水中溶解性有机物(DOM)在生物处理过程中的变化特性[J].矿业科学学报,2018,3(6):77-85.
PENG Siwei, DAI Ziyu, HE Xuwen. Variation characteristics of dissolved organic matter (DOM) in coal-to-liquids wastewater during biological treatment process[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2018, 3(6): 77-85.

[14] YANG Zili, YANG Chaoxia, CHANG Jiewei. New flotation flow-sheet for recovering combustible matter from fine waste coking coal[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 225: 209-219.

[15] 桂玉明.用臭氧法处理焦化废水的研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2008.

[16] 刘金泉,李天增,王发珍,等. O_3 、 H_2O_2/O_3 及 UV/O_3 在焦化

- 废水深度处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 501-505.
- LIU Jinqun, LI Tianzeng, WANG Fazhan, et al. Application of O_3 , H_2O_2/O_3 and UV/ O_3 in advanced treatment of coking wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(3): 501-505.
- [17] 李东伟, 高先萍, 蓝天. UV-Fenton 试剂处理焦化废水的研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(10): 42-45.
- LI Dongwei, GAO Xianping, LAN Tian. Study on coking wastewater treatment by UV-Fenton system[J]. Technology of Water Treatment, 2008, 34(10): 42-45.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [19] ANDREOZZI R, CAPRIO V, MAROTTA R. Iron hydroxidemediated photooxidation of aminophenol in aqueous solution a kinetic study[J]. Water Research, 2003, 37(15): 3682-3688.
- [20] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1995, 51(4): 325-346.
- [21] BAKER A, INVERARITY R, CHARLTON M, et al. Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: Case studies from the Ouseburn, NE England[J]. Environmental Pollution, 2003, 124(1): 57-70.
- [22] MOUNIER S, PATEL N, QUILICI L, et al. Three-dimensional fluorescence of the dissolved organ carbon in the Amazon River[J]. Water Research, 1999, 33(6): 1523-1533.
- [23] YANG W, LI X, PAN B, et al. Effective removal of effluent organic matter(EfOM) from bio-treated coking wastewater by a recyclable aminated hyper-cross-linked polymer[J]. Water Research, 2013, 47(13): 4730-4738.