

内电解-UASB-A/O² 去除焦化 废水有机物的特性

潘禄亭,张乃元,余波,王键

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 采用内电解预处理,研究组合工艺上流式厌氧污泥床(UASB)-A/O² 下污染物转化降解特性。结果表明:最佳工况条件下,当进水化学需氧量(COD)和酚质量浓度分别为 2 500 mg·L⁻¹和320.0 mg·L⁻¹时,最终出水 COD 低于 150 mg·L⁻¹,酚质量浓度小于 0.1 mg·L⁻¹。气质联仪(GC-MS)分析表明:内电解预处理可降解杂环化合物、降低废水的毒性,有利于后续生化处理;UASB 能有效地将焦化废水中的多支链酚类转化为结构相对简单的酚类,对喹啉类化合物有较高的去除率;经过缺氧和接触氧化处理后,出水有机物种类大量减少。

关键词: 焦化废水;上流式厌氧污泥床(UASB);缺氧;接触氧化

中图分类号: X703

文献标志码: A

Removal of Organic Categories from Coking Wastewater by Inner Electrolysis-UASB-A/O² Process

PAN Lutong, ZHANG Naiyuan, YU Bo, WANG Jian

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A study was conducted in treating coking wastewater by inner electrolysis-UASB (upflow anaerobic sludge bed) A/O² process, with electrolysis as the pretreatment technology. The results show that on optimal operation condition, the chemical oxygen demand (COD) and phenol concentration pretreated by inner electrolysis, can decrease from 2 500 mg·L⁻¹ and 320.0 mg·L⁻¹ in influent to below 150 mg·L⁻¹ and 0.1 mg·L⁻¹ in effluent, respectively. According to gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) analysis, the inner electrolysis pretreatment can degrade heterocyclic compounds, which contributes to the biodegradability improvement of the units followed, while the UASB can effectively change multi-

branched phenol into a relatively simple structure and it is of a high removal rate of quinolone. The GC-MS analysis also indicates that the effluent has a sharp reduction in its organic categories by adopting the A/O² process.

Key words: coking wastewater; upflow anaerobic sludge bed (UASB); anoxic; contact oxidation

焦化废水主要来源于剩余氨水和酚氰冲洗废水,废水中所含污染物种类繁多,成分复杂,如氨、氰化物、硫氰酸、酚类化合物、多环芳香族碳氢化合物(PAHs)、多环含氮芳香烃、含氧和硫杂环化合物等,其中大部分是难降解、高浓度、有毒性、致畸和致癌的物质^[1-6]。国内处理焦化废水应用比较成熟的工艺主要是 A₁-A₂-O 和 A-O₁-O₂,前者 A₁ 和 A₂ 池分别生长不同的专性脱氮菌种,脱氮效果优异,同时 A₁ 池能抵抗一定的冲击负荷;后者设置两个好氧池,最大程度地降解去除小分子有机物,但最终出水 COD、氨氮仍然难以达到排放标准^[7]。现在比较热门的处理方法有 Fenton 试剂氧化法^[8]、焚烧法^[9]、臭氧氧化法^[10]、超临界水氧化法^[11]等技术,然而这些方法处理成本高,有的尚处在实验室研究阶段。

基于课题组的前期研究^[12-14],设想焦化废水用内电解技术预处理,利用反应过程中生成氧化能力较强的·OH 以及还原性的[H],使难降解的有机物开环,提高废水可生化性;同时产物 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 在碱性条件下产生絮凝作用,能絮凝沉降去除一部分有机物^[15]。本试验采用上流式厌氧污泥床(UASB)-A/O² 系统实现焦化废水短程生物脱氮,控制厌氧产甲烷和缺氧反硝化分别在 UASB 和 A 池内完成,以最大程度发挥各种微生物的代谢功能,并重点研究有机物在 UASB-A/O² 系统内的降解过程。

收稿日期: 2012-03-23

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2006BAJ04A09)

第一作者: 潘禄亭(1964—),男,副教授,工学博士,主要研究方向为污染控制理论与技术。E-mail: lutongpan@sohu.com

1 试验装置与方法

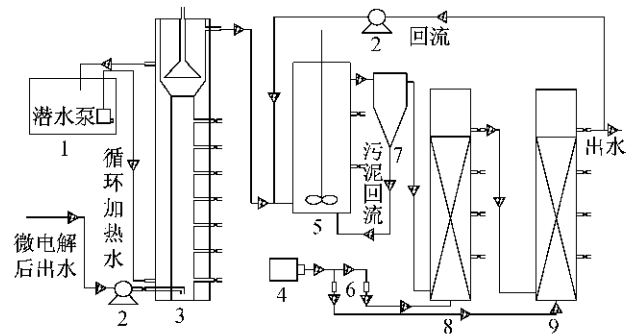
1.1 进水水质及内电解预处理

废水取自某焦化厂综合废水,在最佳条件下^[15],经过内电解预处理后,水质指标见表1.

1.2 试验装置及运行程序

试验装置如图1所示.

各反应器均由有机玻璃制成,UASB容积3.17 L,缺氧池容积3.2 L,沉淀池容积0.4 L,两个接触氧化池容积均为3.2 L,内置组合填料,兼有挂膜和切割气泡的功能.UASB接种污泥为某工业污水厂



1-恒温水浴箱;2-蠕动泵;3-UASB;4-鼓风机;5-缺氧池;
6-流量计;7-沉淀池;8-接触氧化一池;9-接触氧化二池

图1 生化处理工艺系统

Fig.1 Diagram of the experimental biological system

表1 内电解预处理前后废水水质

Tab.1 Characteristics of coking wastewater before and after being pretreated by inner electrolysis

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /COD	c _{NH₃} /(mg·L ⁻¹)	pH	c _总 /(mg·L ⁻¹)
进水	3 500~3 800	1 100~1 120	≤0.3	310~350	7.0~7.5	700~800
出水	≤2 500	1 090~1 120	≥0.4	≤300	7.5~8.5	≤350

颗粒污泥,接种量为1.3 L(约为反应区容积的60%),接种污泥质量浓度10.3 g VSS·L⁻¹.启动初期,进水COD稀释至1 000 mg·L⁻¹左右,采用脉冲式间歇进水,容积负荷为0.60 kg·(m³·d)⁻¹左右,水力停留时间(HRT)为40 h,控制反应器温度为35℃,进水按w_{COD}:w_P=200:1的比例投加磷酸二氢钾,其pH值用浓度为1 mol·L⁻¹盐酸调节至7.2左右,在运行过程中还向UASB反应器中添加适量微生物所必需的微量元素^[16].

缺氧反应器的接种污泥来自焦化厂缺氧池内的兼性厌氧污泥,启动过程中温度维持在24℃,pH维持在7.2.启动初期,进水为经稀释后的UASB出水,硝化液回流水来自接触氧化二池出水,回流比为100%;逐步提高进水浓度.好氧反应器内污泥先闷曝三天,再与缺氧反应器连通,每天向两好氧柱中加入适量葡萄糖以及磷酸盐,满足微生物对营养的需求.

1.3 分析检测方法

COD和酚采用国家标准分析方法检测^[17],pH采用pH-25酸度计测定,温度采用温度计测量.

气质联仪(GC-MS)分析方法:试验分别取原水和各工段出水,将水样离心,取上清液适量加入到1 L分液漏斗中,加入定量内标后加入NaCl约150 g,振荡溶解,加入示踪物内标后首先用质量分数为5%的NaOH调节pH至12左右,加入30 mL CH₂Cl₂,用力振荡约10 min,静置10 min,待水相和有机相分层后,收集下层有机相置于150 mL三角烧瓶内.剩下的水相用5 mol·L⁻¹H₂SO₄调节pH至7左右,

再用30 mL CH₂Cl₂萃取一次.最后,水相用5 mol·L⁻¹H₂SO₄调节pH至2左右,按上述同样步骤,用30 mL CH₂Cl₂重复萃取一次.合并碱性、中性和酸性条件下萃取而得的有机相,加入适量无水硫酸钠干燥后,浓缩至0.9 mL左右,进样前,用CH₂Cl₂定容1.0 mL,用GC-MS分析.

2 结果与讨论

2.1 启动阶段UASB反应器内COD去除率及容积负荷变化

启动运行初期,对焦化废水进行稀释,进水COD维持在1 000 mg·L⁻¹左右,停留时间为40 h,此阶段进水量为0.055 L·h⁻¹,容积负荷0.60 kg·(m³·d)⁻¹左右,水力负荷维持在0.017 m³·(m²·h)⁻¹.经过9 d的运行,反应器内COD去除率稳步上升,到第9天已达到30.0%.维持各条件不变,第19天,进水COD仍维持在1 000 mg·L⁻¹左右,停留时间相应地降低到32 h,容积负荷在0.76 kg·(m³·d)⁻¹左右,UASB反应器受到冲击,去除率略有下降,又经过5天的运行,COD的去除率恢复到30.0%以上.再接着稳定运行3天后,第27天提高进水COD至1 500 mg·L⁻¹左右,此时COD去除率达到43.0%.这是由于反应器内进水尚未置换完全,出水COD相对偏低,而使COD去除率反常升高,随后慢慢降低.在第29天,COD去除率降至17.0%,说明UASB反应器受到冲击.再经过6天适应,COD去除率又慢慢回升至30.0%左右.此后,根

据反应器稳定情况,交错降低停留时间和提高进水 COD,逐步提高反应器的容积负荷,COD 去除率的回落程度不大,说明反应器内污泥活性有了很大改善,有了更强的抗冲击性。经过一段时间的运行,进水已全为原水,第 70 天,停留时间缩短为 16 h,此时容积负荷已达到 $3.70 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,COD 去除率经过短暂的回落 after 很快恢复到 30.0% 左右,并能稳定运行,此时即认为反应器启动完成,历时 79 天。

2.2 启动阶段缺氧反应器内 COD 容积负荷变化

启动初期,将 UASB 出水稀释一倍后进入缺氧反应器,加上好氧池回流水,缺氧反应器的进水 COD 维持在 $460 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,COD 容积负荷维持在 $0.68 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,此段时间内缺氧反应器反硝化菌尚未适应,COD 容积负荷降低有限,去除率未超过 20.0%,但第 3 天在缺氧池液表面即发现零星的气泡逸出,可判断此时反硝化菌已开始起作用。随着反应器的运行,反应器内的反硝化菌逐渐适应进水,COD 去除率越来越高。在进水 COD 容积负荷为 $1.40 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,COD 去除率达到 41.6%,此时在反应器表面已能观察到大量的气泡逸出。随着 UASB 出水浓度的升高和停留时间的缩短,缺氧反应器内进水 COD 容积负荷逐渐升高。当启动完成时,反应器内进水 COD 容积负荷已达 $1.80 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,最终 COD 去除率虽略有下降,但仍然达到 38.0% 以上,反应器表面大量气泡逸出明显。

2.3 启动阶段好氧反应器内 COD 容积负荷变化

启动期间,接触氧化一池出水 COD 比较稳定,维持在 $200 \sim 260 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间;进水为缺氧池出水,随缺氧池出水变化而变化。启动初期,进水 COD 平均值 $388 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水 COD 平均值 $211 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率只有 45.3%;第 6 天,进水 COD 提高到 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,而出水 COD 仍稳定在 $210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,COD 去除率亦提高至 50.0% 以上。运行至第 10 天,整个系统连通,缺氧反应器出水 COD 维持在 $500 \sim 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,接触氧化一池出水 COD 维持在 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,启动完成时,接触氧化一池 COD 去除率达到 55.0% 左右。启动期间,接触氧化二池出水 COD 都稳定在 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,COD 去除率随进水 COD 增大而呈上升趋势。启动初期进水 COD 维持在 $210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,COD 去除率在 30.0% 上下波动较大;启动中后期进水 COD 有所提高,稳定在 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,COD 去除率亦

提高,最高时达到 46.5%。启动完成时,接触氧化二池 COD 去除率在 40.0% 左右。

2.4 稳定阶段 UASB 与 A/O² 组合工艺运行结果

试验在温度 $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、UASB 水力停留时间为 16 h、缺氧、接触氧化一池和接触氧化二池水力停留时间均为 20 h、回流比 100% 条件下,UASB 和 A/O² 对废水的主要污染物去除情况见表 2。

表 2 生化系统运行结果

指标	工段	进水/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	去除率/%
COD	UASB	2 500	1 760	29.60
	A	948	610	35.70
	O ₁	610	270	55.70
	O ₂	270	136	49.60
	系统	2500	136	94.70
c _酚	UASB	320.0	269.0	15.90
	A	269.0	63.0	76.60
	O ₁	63.0	2.2	96.50
	O ₂	2.2	0.1	95.50
	系统	320.0	0.1	99.97

从表 2 可知,COD 与酚类物质主要是在缺氧段中被去除的,去除率分别为 35.70% 和 76.60%。在缺氧反硝化过程中,反硝化菌不仅利用进水中的易降解碳源,同时能将一部分 UASB 反应器中并未完全转变为氨氮的含氮难降解有机物作为碳源,进行进一步降解,使其中的有机氮转化为氨氮。仇雁翎等^[18]通过研究有机物在 A²/O 系统各阶段的降解与转化,发现在缺氧阶段,微生物将厌氧段的有机物完全降解或转化,同时还产生了一些新的简单有机物,这与本试验中缺氧段出水 COD 降低相符。

接触氧化一池对 COD 和酚的平均去除率分别为 55.70% 和 96.50% 左右,而接触氧化二池能进一步去除 COD 和酚,平均去除率保持在 49.60% 和 95.50% 左右。经过两级接触氧化处理后,COD 总去除率达到 94.70%,COD 低于 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的二级排放标准;而酚的去除率在 99.97%,c_酚 低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准。

3 有机物转化分析

由 GC-MS 定性分析所得的内电解预处理出水、UASB 出水、缺氧池出水和接触氧化二池出水结果如图 2 所示。

对 GC-MS 的结果进行分析,得出内电解-生化组合工艺系统各段废水的有机物组成及变化情况见

表 3.

由表 3 可知,焦化废水主要有有机组分可分为三类:酚类化合物、杂环化合物(以含氮杂环化合物为主)和其他有机化合物.其中酚类化合物包括苯酚、邻甲基苯酚、对甲基苯酚、邻乙基苯酚、2,5-二甲基苯酚和 2,4-二甲基苯酚,占总有机组分的 31.7%;

其他有机化合物中,3-戊烯-2-酮、3-甲基-2-环戊烯酮、4,4-二甲基-2-环戊烯酮和 2,3-二甲基-2-环戊烯酮,占总有机组分的 1.1%;邻甲基苯甲酸、对甲基苯甲酸、间甲基苯甲酸、对乙基苯甲醛、肉桂醛、对羟基苯乙酮和异辛醇,占总有机组分的 6.4%;余下的皆为含氮的杂环化合物,占总有机组分的60.8%.

表 3 各阶段有机物组成情况

Tab.3 The components of organic matter in different phases

				$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$					
物质	原水	UASB出水	缺氧出水	好氧出水	物质	原水	UASB出水	缺氧出水	好氧出水
3-戊烯-2-酮	1.10	—	—	—	苯并噁唑	—	—	—	0.01
3-戊烯-2-醇	—	—	—	—	1,5-萘啉	3.00	—	0.04	0.01
吡啶	0.18	0.14	—	—	喹啉	59.51	—	0.07	—
嘧啶	—	0.54	—	0.02	2,4,6-三甲基苯酚	—	—	0.05	—
2-羟基丁酸乙酯	—	—	—	0.04	1-羟基-5,5-二甲基海因	—	—	0.03	0.03
1,2-丁二醇	—	—	—	0.08	对甲基苯甲酸	1.10	—	—	—
4-甲基吡啶	—	0.07	—	—	间甲基苯甲酸	0.93	—	—	—
4-甲基嘧啶	—	—	0.03	—	异喹啉	14.43	0.45	—	—
3-甲基嘧啶	—	—	0.04	<0.01	1-氢-茛酮	3.00	0.24	0.12	0.08
2,3-二甲基吡啶	—	—	—	<0.01	间二氮杂萘	—	—	0.19	—
异氰酸酯	—	—	—	—	对乙基苯甲醛	3.11	—	—	—
2,3-二甲基吡嗪	—	—	0.02	—	2-甲基喹啉	8.29	0.52	—	—
1,1,2,2-四氯乙烷	—	—	0.04	—	2-甲基苯并咪唑	—	0.46	0.30	0.09
3-甲基-2-环戊烯酮	0.69	—	0.04	—	柏木甲醚	—	—	0.07	0.04
苯酚	6.93	45.37	—	—	肉桂醛	4.08	—	—	—
苯胺	—	—	0.16	—	8-甲基喹啉	1.79	—	—	—
2,5-己二酮	—	—	—	0.01	4-甲基喹啉	1.71	—	—	—
4,4-二甲基-2-环戊烯酮	0.11	—	0.02	0.01	对羟基苯乙酮	0.89	0.16	—	—
2-丙基吡嗪	—	—	0.02	—	3,3-硫代丙二腈	6.93	1.92	—	—
苯甲腈	0.47	—	—	—	2,3-二氢吲哚-2-酮	—	0.45	—	—
3-氰基吡啶	0.26	—	—	—	苯并咪唑	—	0.18	0.13	—
异辛醇	0.83	0.08	—	—	β -萘酚	2.20	0.35	0.09	—
2,3-二甲基-2-环戊烯酮	0.32	—	0.01	—	2-甲基苯并咪唑	2.24	—	0.13	—
N-甲基吡咯烷酮	—	—	0.02	0.01	2-甲基苯并吡啶	—	—	0.08	—
3-氨基甲苯	—	—	0.10	—	异喹啉-1-酮	—	—	0.63	—
4-甲基苯胺	—	—	0.04	—	2,5-二甲基-1-氢苯并咪唑	0.65	0.21	—	—
磷酸三乙酯	—	—	0.08	—	1-萘甲酸	—	—	—	—
邻甲基苯酚	1.90	11.46	—	—	2-1H 喹啉酮	4.94	6.24	0.03	—
对甲基苯酚	3.46	21.01	—	—	3-甲基-2-1H 喹啉酮	—	0.23	—	—
邻乙基苯酚	—	—	—	—	二苯并-对-二恶英	—	0.07	—	—
2,5-二甲基苯酚	1.64	1.14	0.06	0.01	7-甲基-8-羟基-喹啉	0.65	—	—	—
2,4-二甲基苯酚	46.52	6.37	1.22	—	5-氨基- β -萘酚	—	0.71	0.31	—
2,3-二氢苯并咪唑	0.32	—	—	—	4-甲基-2-羟基喹啉	2.67	1.03	0.26	—
喹啉	0.56	—	—	—	2-羟基二苯并咪唑	0.22	0.10	0.04	—
苯甲酸	—	0.62	—	—	棕榈酸	—	—	0.06	0.03
2,6-二甲基苯酚	—	0.58	—	—	1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-异丁酸丙酯	—	—	—	0.04
3,4-二甲基苯酚	—	0.75	—	—	柠檬酸三乙酯	—	—	—	0.01
2,3-二氢苯并咪唑	0.32	0.49	—	—	邻苯二甲酸二丁酯	—	—	0.03	0.04
5-羟基-1-氢-吲哚	0.32	0.08	0.07	0.03	3,4-吡啶吲哚	—	—	0.08	—
邻甲基苯甲酸	1.20	0.14	0.04	—	9-10H 吲哚酮	0.50	0.20	—	—
吲哚	—	0.59	—	—	4-甲基-N-丙基-苯磺酰胺	—	—	—	0.02

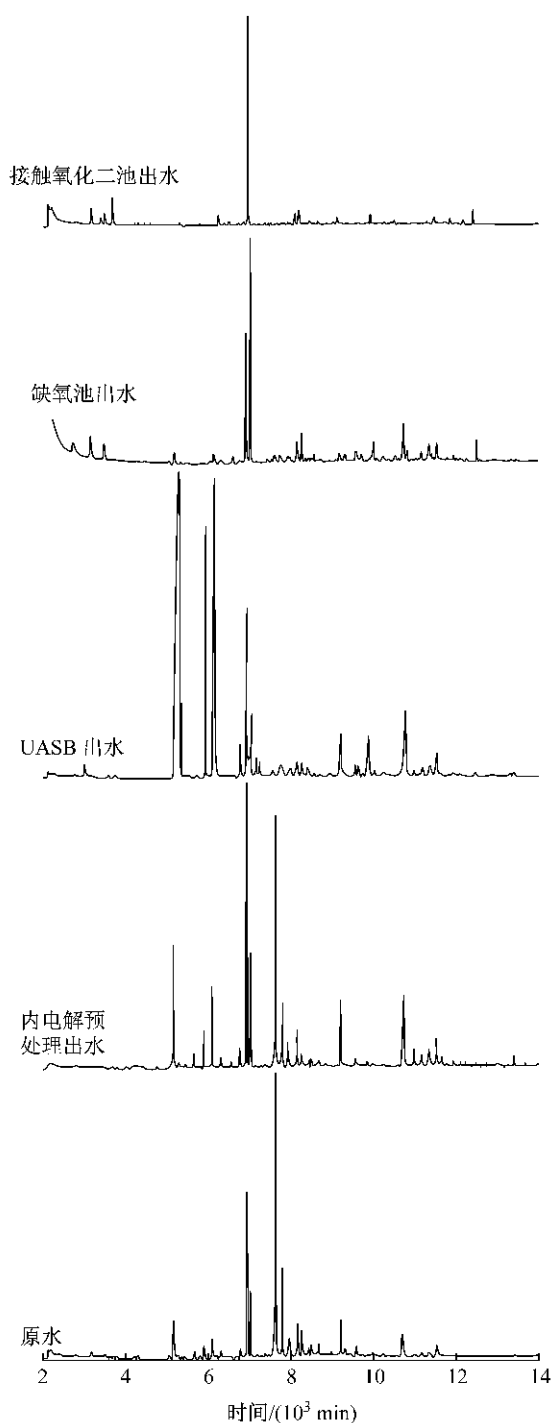


图 2 气质联仪(GC-MS)色谱图

Fig.2 GC-MS spectrometry

经过内电解处理后,新生成物有 3-戊烯-2-醇、邻乙基苯酚;而 2,3-二氢苯并呋喃和对乙基苯甲醛被完全去除,烯酮类化合物有一定降解,其中 3-戊烯-2-酮去除最多,去除率达 72.7%,其他烯酮降解较少,这可能是由于链式烯酮比环式烯酮更易被还原生成相应的烯醇,即内电解出水中含有一定量的 3-戊烯-2-醇. 酚类化合物在总量上也有一定的去除,苯酚、邻甲基苯酚、对甲基苯酚的增多伴随着

2,4-二甲基苯酚的降解转化. 杂环化合物中,大多数物质也得到降解,含量较高的喹啉和异喹啉去除率都在 50%以上,甲基取代的喹啉物质也都有很高的去除率;而带羟基的喹啉及喹啉酮类物质含量却有所上升,其转化机理有待进一步研究. 在所有化合物中,吡啶、苯甲腈、4,4-二甲基-2-环戊烯酮、2,5-二甲基苯酚、3,3-硫代丙二腈、4-甲基-2-羟基喹啉在内电解前后含量变化甚微.

经过 UASB 处理后,2,4-二甲基苯酚进一步降解,苯酚、邻甲基苯酚和对甲基苯酚含量进一步增加,同时新生成苯甲酸、2,6-二甲基苯酚和 3,4-二甲基苯酚,而邻乙基苯酚被完全降解. 喹啉类物质包括喹啉、异喹啉、含甲基取代基的喹啉及先前微电解作用甚微的带羟基的喹啉及喹啉酮类等都有了很大的降解,说明 UASB 进一步去除焦化废水中的有机污染物.

废水到缺氧阶段后,物质种类增加至最多,废水中污染物被大量去除的同时,又产生了许多新的中间产物. 酚类物质除 2,5-二甲基苯酚和 2,4-二甲基苯酚未被完全降解外,其他酚类基本被完全降解转化. 烯酮类物质除 3-甲基-2-环戊烯酮有降解外,4,4-二甲基-2-环戊烯酮和 2,3-二甲基-2-环戊烯酮仍变化不大. 喹啉类物质喹啉、2-1H 喹啉酮有很大降解,但仍有残存,4-甲基-2-羟基喹啉含量前后变化不大,其他喹啉类物质都被完全降解. 新生成物质很多,近 20 种. 其中邻苯二甲酸二丁酯在好氧出水中的含量高于缺氧池出水,可以断定增加的邻苯二甲酸二丁酯是好氧阶段新生成的产物.

废水进入接触氧化池后,大量物质被完全去除,物质种类、含量都减少很多. 其中烯酮类物质中 3-甲基-2-环戊烯酮、2,3-二甲基-2-环戊烯酮被完全去除,只有 4,4-二甲基-2-环戊烯酮还有少量残存,说明烯酮类物质不宜在厌氧和缺氧条件下转化,而适合在好氧条件下被去除.

4 结论

(1) 内电解预处理能去除废水中的 COD 和酚,降解杂环化合物、降低废水的毒性,有利于后续生化处理.

(2) UASB 在最佳条件下,对 COD 和酚有一定的去除效果,去除率分别保持在 29.60%和 15.90%左右. 缺氧段对 COD 和酚类平均去除率保持在 35.70%和 76.60%. 接触氧化段对 COD 和酚类都

有较好的去除效果;通过两级接触氧化处理,出水COD低于 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{酚}}$ 低于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的二级排放标准。

(3)内电解和UASB能有效地将焦化废水中的多支链酚类转化为结构相对简单的酚类,对喹啉类化合物有较高的去除率,能有效提高焦化废水的可生化性。废水中大部分有机物在缺氧段被去除。经接触氧化池后,出水有机物种类大量减少,主要为酯类、酮类和含氮杂环类。

参考文献:

- [1] Luthy R G, Stamoudis V C, Campbell J R, et al. Removal of organic contaminants from coal conversion process condensates [J]. *Journal—Water Pollution Control Federation*, 1983, 55 (2):196.
- [2] Qian Y, Wen Y, Zhang H. Efficiency of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater [J]. *Water Research*, 1994, 28(3):701.
- [3] Zhang M, Tay J H, Qian Y, et al. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal [J]. *Water Research*, 1998, 32(2):519.
- [4] Lim B R, Hu H Y, Fujie K. Biological degradation and chemical oxidation characteristics of coke-oven wastewater [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 146(1-4):23.
- [5] Azhar N G, Stuckey D C. The influence of chemical structure on the anaerobic catabolism of refractory compounds: a case study of instant coffee waste [J]. *Water Science and Technology*, 1994, 30(12):223.
- [6] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, et al. Anoxic degradation of nitrogenous heterocyclic compounds by acclimated activated sludge [J]. *Process Biochemistry*, 2001, 37(1): 81.
- [7] 王业耀,袁彦肖,田仁生. 焦化废水处理技术研究进展 [J]. *工业水处理*, 2002, 22(7): 1.
WANG Yeyao, YUAN Yanxiao, TIAN Rensheng. Advances in the research on coke plant wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2002, 22(7):1.
- [8] 刘红,周志辉,吴克明. Fenton 试剂催化氧化-混凝法处理焦化废水的实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(2):71.
LIU Hong, ZHOU Zhihui, WU Keming. Experimental study of Fenton plus coagulation for treating coke effluent [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 27(2):71.
- [9] 杨元林,周云巍. 高浓度焦化废水处理工艺探讨 [J]. *机械管理开发*, 2001, 64(4):41.
YANG Yuanlin, ZHOU Yunwei. Approach to high consistency coking wastewater treatment [J]. *Mechanical Management and Development*, 2001, 64(4):41.
- [10] Chang E E, Hsing H J, Chiang P C, et al. The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156 (1-3):560.
- [11] 陈新宇,董秀芹,张敏华. 焦化废水在超临界水中的催化氧化研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(6):1065.
CHEN Xinyu, DONG Xiuqin, ZHANG Minhua. Study on catalytic supercritical water oxidation of coke plant wastewater [J]. *Journal of Chemical Engineering of High Educations*, 2007, 21(6):1065.
- [12] 潘碌亭,余波,吴锦峰. 铁炭微电解-厌氧-好氧工艺处理制浆造纸废水 [J]. *工业水处理*, 2010, 30(9):43.
PAN Luting, YU Bo, WU Jinfeng. Research on the treatment of paper pulping and making wastewater by ferric-carbon micro-electrolysis-anaerobic-aerobic process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(9):43.
- [13] 潘碌亭,余波. 铁碳床联合过氧化氢氧化-混凝技术深度处理制浆废水 [J]. *中国造纸*, 2010, 29(9):32.
PAN Luting, YU Bo. Advanced treatment of pulp effluent by Fe-C bed combined with hydrogen peroxide-coagulation [J]. *China Pulp & Paper*, 2010, 29(9):32.
- [14] 潘碌亭,余波,王文蕾. 内电解-水解酸化-接触氧化-氧化絮凝处理印染废水研究 [J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(4):1.
PAN Luting, YU Bo, WANG Wenlei. Treatment of dyeing wastewater by inner electrolysis acidification contact oxidation-oxidation coagulation integrated process [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011, 33(4):1.
- [15] 潘碌亭,吴锦峰,王健. 强化催化铁炭内电解处理高质量浓度焦化废水 [J]. *江苏大学学报:自然科学版*, 2010, 31(3):348.
PAN Luting, WU Jinfeng, WANG Jian. Treatment of high mass concentration coking wastewater using enhancement catalytic iron carbon internal-electrolysis [J]. *Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2010, 31(3):348.
- [16] NI Wen, DUAN Hongwei, AI Xiaoling, et al. Promoting sludge granulation by putting xonotlite into the UASB reactors during starting-up stage [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2003, 10(4):7.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1998.
National Environmental Protection Agency. Standard method for the examination of water and wastewater [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1998.
- [18] 仇雁翎,赵建夫,李咏梅. 焦化废水中有机物在 A_1-A_2-O 系统各阶段的降解与转化 [J]. *上海环境科学*, 2002, 21(4):216.
QIU Yanling, ZHAO Jianfu, LI Yongmei. Degradation and transformation of organics in coke plant wastewater treatment with A_1-A_2-O biofilm system [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21(4):216.