

焦化废水生物处理尾水的活性炭吸附及条件优化研究

帅 伟 吴艳林 胡 芸 吴超飞 韦朝海*

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘 要 国内焦化企业废水生物处理尾水中 COD、色度等指标超标的现象大多是由残留的难降解有机物造成的。针对这种现象,通过采用不同种类和孔结构的活性炭、改变炭表面化学性质、优化吸附环境 3 种方式对生物处理尾水中的 COD 成分进行强化吸附,考察炭型、表面化学性质及 pH 值等因素的影响,以明确焦化废水吸附法深度处理的合理炭型及其优化的条件。把已稳定运行的 1 320 m³/d 处理规模焦化废水 A/O/H/O 工艺实际工程生物处理尾水作为研究对象,试验了 13 种活性炭品种的吸附去除 COD 及色度的效果,发现甲基蓝值和丹宁酸值大的炭型其吸附容量高;而某一种炭样的吸附特性实验中,不同化学改性时表面酸性官能团含量少的活性炭有利于提高其吸附容量,低 pH 值条件的吸附能力高于碱性条件,曝气混合方式能够缩短吸附平衡时间。经过优选的活性炭在适宜的反应条件下能够将焦化废水生物处理尾水中的 COD 值及色度值分别降低至 60 mg/L 及 20 倍以下,在较低的运行费用条件下使出水达到工业循环冷却水的水质要求。

关键词 焦化废水 有机污染物 活性炭 选型 优化

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2010)06-1201-07

Research on activated carbon adsorption of biologically treated coking wastewater and its condition optimization

Shuai Wei Wu Yanlin Hu Yun Wu Chaofei Wei Chaohai

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The over standard of the COD and the color value mainly resulted from the refractory organics existing in the biologically treated coking wastewater. In this work, the adsorption of these organic compounds on activated carbons (AC) was studied through adopting different kinds of AC, modifying the surface chemical properties of AC, and optimizing the adsorption conditions. Taking the biologically treated coking wastewater from a 1 320 m³/d scaled A/O/H/O process as an object of study, the COD and the color values of the wastewater treated by 13 kinds of AC were analyzed. The results indicated that the AC with higher methylene blue value and tannic acid value had a higher adsorption capability, while after the modification of the AC surface, AC with less acid functional groups were advantageous in enhancing the adsorption capacity. Furthermore, it was found that the AC had higher adsorption capacity under lower pH value conditions, and the aeration could shorten the adsorption equilibrium time. The COD and the color values of the biologically treated coking wastewater could be reduced by the optimal AC under a suitable reaction condition to below 60 mg/L and 20 times, respectively, which could satisfy the industrial circulating cooling water quality under low operating cost conditions.

Key words coking wastewater; organic pollutants; activated carbon; selection; optimization

目前,中国有 1 300 多家焦化企业,所产生废水的基础处理工艺大多为 A/O 生化法,但 90% 以上企业面临着生物处理尾水的 COD、氨氮、色度等指标的超标问题^[1],这主要是由于焦化废水生物尾水中残留的长链烃、苯系物、间甲苯酚、杂环化合物、胺类等难降解有机物^[2, 3]与还原性物质的存在引起的,其中大部分为含不饱和官能团的疏水性物质^[4]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50278036);国家高新技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z378);“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2008BAC32B06-1);广东省科技计划项目(2007B030103011)

收稿日期:2009-06-11; **修订日期:**2009-07-05

作者简介:帅伟(1985~),男,硕士研究生,主要从事水污染控制研究工作。E-mail:wei.shuai@mail.scut.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail:cechwei@scut.edu.cn

研究表明,在有限的停留时间内,此类惰性物质的存在增加了生物系统的处理难度,使得焦化废水很难实现稳定达标排放^[5-8],通过延长生物系统水力停留时间能一定程度提高难降解有机物的去除率,但付出的能量代价更高。这些废水若回用于熄焦工段会使焦炭产品质量下降,直接排放则会对环境造成继续危害,因此,很有必要选择经济高效的深度处理技术来保证焦化废水的安全排放。针对焦化废水生物处理尾水,目前采用的深度处理方法主要包括混凝法^[9]、Fenton 氧化法^[10]、臭氧氧化法^[11]、膜分离法^[12]和活性炭吸附法^[13]等,这些方法各有优缺点。混凝法产生的污泥量大,二次污染严重;Fenton 试剂氧化法由于需要反复调节废水的 pH 值,成本高昂;O₃ 氧化法选择性较强、效果好,但产生 O₃ 的成本高^[14],实现 O₃ 在稀相反应中的高利用率在工程规模上仍然存在许多困难;膜分离法对进水水质要求严格,工程投资及运行成本都很高。活性炭吸附法操作简单、投资省,对生物系统难以处理的有机物具有非选择性吸附去除的效果^[15],但由于其成本较高和易吸附饱和的原因,制约了活性炭吸附法的推广应用。因此,有必要通过选择适宜的活性炭品种、或多品种联用,实现基于污染物物化特性及分子量分布适配的吸附过程,最大程度去除目标污染物,使方法可以工业化应用。

本研究以 1 320 m³/d 处理规模焦化废水的 A/O/H/O 工艺实际工程生物处理尾水为研究对象,根据尾水中含有较多芳香族类化合物这一性质,通过选用不同种类和孔结构的活性炭、改变炭表面化学性质和优化吸附环境这 3 种方式的研究考察,明确生物处理尾水中残留有机物吸附去除的炭样选择依

据及其化学构效、环境影响关系,以达到用最低活性炭投加量获得最高去除效果的目的。对于吸附饱和的活性炭,可将其回流至生物处理系统,对难降解有机物进行循环处理,同时再生活性炭,从而进一步降低出水 COD 浓度和色度值,在达到广东省工业废水排放地方标准基础上,最终实现焦化废水处理出水的低成本循环回用。

1 材料与方法

1.1 废水来源与水质

实验用水样取自广东省韶钢集团焦化废水处理二期工程连续稳定运行 3 个月后的生物处理尾水:水温 24.7℃,pH 值 7.2~7.8,COD 值为 110~180 mg/L,BOD 值为 10~20 mg/L,氨氮含量 0.27~0.97 mg/L,挥发酚含量 0.09~0.21 mg/L,氰化物含量<0.50 mg/L,硫化物含量<0.40 mg/L,油类含量为 1.01~4.02 mg/L,色度值为 60~100 倍,MLSS 在 3.24~3.51 mg/L 之间,硫氰化物 0.10~0.82 mg/L。为了减少排放废水对环境造成污染以及节约水资源,课题组根据循环冷却水的水质要求对生物尾水进行深度处理,确保焦化废水安全稳定排放,最终实现废水回用的要求。

1.2 材料与仪器

材料:活性炭由广东鸿生、宇新活性炭厂及山西大型厂商提供,将技术指标列于表 1 中。使用前,活性炭经去离子水煮沸 2 h 后过滤,水洗至滤液 pH 值保持不变,在 105℃ 恒温干燥箱中烘干 24 h,冷却后密封于试剂瓶中备用。苯酚、碘、甲基蓝等试剂均为市售分析纯;重铬酸钾为优级纯。

仪器:WMX-II A 型微波闭式 COD 消解仪(国

表 1 商业活性炭各项技术指标
Table 1 Technical indexes of commercial activated carbons

编 号	炭 型	目 数	苯酚值 (mg/g)	碘值 (mg/g)	甲基蓝值 (mg/g)	丹宁酸值 (mg/g)	灰分 (%)	水分 (%)	pH 值
1 [#]	广东 AK310 粉末木质炭	200	66.7	860	243	34.5	<5	<10	7
2 [#]	广东 AK300 粉末木质炭	200	52.1	638	121	8.3	<5	<10	7
3 [#]	广东 T80 粉末木质炭	200	71.0	856	178	15.8	<3	<8	5
4 [#]	广东椰 12 粉末椰壳炭	200	55.1	682	125	10.9	<5	<10	8
5 [#]	山西 5 [#] 粉末煤质炭	200	59.2	670	285	27.6	≤20	≤10	8
6 [#]	山西 6 [#] 粉末煤质炭	200	64.6	740	131	18.1	≤20	≤10	7
7 [#]	山西 7 [#] 粉末煤质炭	200	67.9	868	202	20.2	≤20	≤10	7
8 [#]	山西 8 [#] 粉末煤质炭	200	76.3	915	176	28.8	≤20	≤10	7
9 [#]	广东 9 [#] 颗粒木质炭	60	68.9	887	160	30.3	≤15	≤8	7
10 [#]	广东 10 [#] 颗粒木质炭	60	76.7	910	132	8.1	≤10	≤8	8
11 [#]	广东 11 [#] 柱形炭	—	77.9	933	220	40.3	≤10	≤8	6
12 [#]	5 [#] 硝酸改性炭	200	33.1	440	181	32.9	—	—	7
13 [#]	5 [#] 氨水改性炭	200	67.9	682	266	24.3	—	—	8

家环保局华南环科所);Spectrumlab 22pc 可见光分光光度计(上海棱光仪器厂);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;pHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

1.3 实验分析方法

活性炭筛选采用静态实验法:分别称取 0.1 g 不同类型的活性炭加入装有 100 mL 生物尾水(试样)的 250 mL 锥形瓶中,在 25℃ 条件下以 120 r/min 的速率恒温振荡至吸附平衡;过滤后测定滤液的 COD 值,并根据吸附前后 COD 值的变化计算活性炭的吸附量 q (mg/g)。

活性炭优化实验是将一定量活性炭加入到装有不同 pH 值生物尾水(试样)的锥形瓶中:投加量和 pH 值实验均在 25℃ 条件下以 120 r/min 的速率恒温振荡至吸附平衡;混合方式实验则让吸附体系在 25℃ 下分别处于曝气(气流量:300 mL/min)、搅拌(120 r/min)和静置的条件下恒温吸附至平衡;测定滤液的 COD 值,考察不同环境条件对活性炭吸附量 q (mg/g) 的影响。

COD、pH 值、色度等均参照《水和废水监测分析方法》^[16] 测定;水样中苯酚、碘、甲基蓝和丹宁酸按照文献^[17] 所述的分光光度法分别在波长 600、268、613 和 275 nm 处进行检测;含氧官能团的测定根据 Boehm 法^[18]。通过不同炭样 COD 吸附容量与活性炭品种性能指标的关系讨论吸附剂与吸附质之间的作用原理。

1.4 活性炭的改性方法

HNO₃ 氧化:将筛选出的活性炭和 10.32 mol/L 的 HNO₃ 溶液按 1 g:10 mL 的比例加入到 250 mL 的磨口锥形瓶中,于 90℃ 水浴下恒温回流 4 h,取出活性炭,后续处理同原炭。通过浓硝酸氧化作用提高活性炭表面酸性基团含量,用文献^[19] 方法研究其亲水性的增强。

氨水浸渍处理:将筛选出的活性炭和 5.88 mol/L 氨水溶液按 0.3 g:110 mL 的比例加入 250 mL 的磨口锥形瓶中,在室温条件下浸渍 24 h,经去离子水水洗过滤后,置于 80℃ 干燥箱内烘干 12 h,冷却后密封于试剂瓶中备用。通过氨水浸渍作用减少活性炭表面酸性基团含量,采用文献^[20] 方法测量其疏水性。

2 实验结果与分析

2.1 活性炭的筛选实验

按照 1.3 的方法,将 11 种不同种类的活性炭以

1 g/L 投加量吸附处理焦化废水生物尾水,得到不同种类活性炭对焦化废水生物尾水的吸附处理效果,分别如图 1 和表 2 所示。

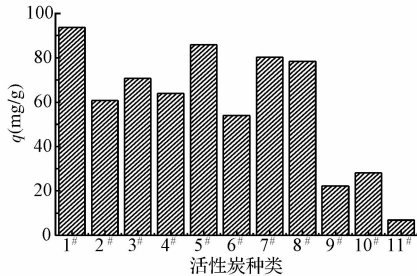


图 1 不同种类活性炭对水样中 COD 的吸附量
Fig.1 Adsorption capacity of COD on different activated carbons

表 2 不同种类活性炭处理水样后 pH 值和色度
Table 2 pH and color values of samples after different activated carbons treatment

活性炭类型	pH 值	色度(倍)
1 [#]	7.43	30
2 [#]	7.33	50
3 [#]	6.99	30
4 [#]	7.55	40
5 [#]	7.42	20
6 [#]	7.39	20
7 [#]	7.51	20
8 [#]	7.37	20
9 [#]	7.34	70
10 [#]	7.39	60
11 [#]	7.1	80

从图 1 和表 2 可以看出,粉末活性炭对生物尾水 COD 具有较好的去除效果,针对相同的水样,1[#]、5[#]、7[#]和 8[#]的 4 种粉末活性炭在 90 min 内分别将废水 COD 值从 162.20 mg/L 降低至 68.55、76.28、82.70 和 84.00 mg/L,吸附后色度分别为 30、20、20 和 20 倍;9[#]和 10[#]颗粒炭和 11[#]柱形炭吸附后水样的 COD 值分别为 140、134.12 和 155.45 mg/L,去除率不足 20%,色度均高于 60 倍,处理效果明显不如粉末活性炭。同时,吸附后生物尾水的 pH 值未发生明显变化,均在 7.0~7.5 的范围内。综合考虑价格、COD 吸附量和处理后水样色度值,实验选取 5[#]粉末活性炭作为后续实验的炭型。

2.2 改性活性炭吸附实验

按照 1.4 的方法,将 5[#]原炭及其硝酸、氨水改性炭分别以 0.5 g/L 投加量加入到焦化废水生物尾水中,考察不同表面化学性质的活性炭对焦化废水生

物尾水吸附处理的影响,结果如图 2 所示。

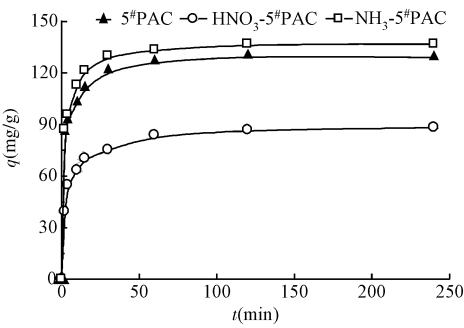


图 2 COD 在 5[#]活性炭上的吸附动力学曲线
Fig. 2 Kinetic curves of COD adsorption on 5[#] activated carbons

从图 2 中可以看出,随着时间的增加,活性炭对试样中 COD 吸附量逐渐增大。前 30 min 原炭、硝酸和氨水改性炭的吸附量分别从 0 增至 121.37、75.21 和 129.91 mg/g,而 30 min 后吸附速率大幅降低,60 min 后吸附基本达到平衡,原炭、硝酸改性炭和氨水改性炭的平衡吸附量分别为 128.86、88.28 和 136.75 mg/g;氨水改性炭的吸附效果好于原炭,硝酸改性炭吸附效果最差,去除率仅有 32.23%。

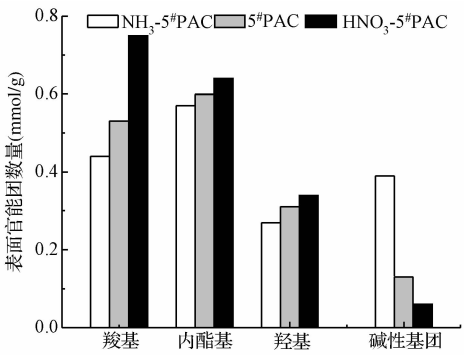


图 3 5[#]活性炭表面的物化特征
Fig. 3 Surface physico-chemical characteristics of 5[#] activated carbons

图 3 为根据 Boehm 滴定法得出的活性炭表面化学基团的含量,原炭的酸性基团(包括羧基、内酯基和羟基)含量为 1.44 mmol/g,碱性基团含量为 0.13 mmol/g;硝酸改性炭的酸性基团增至 1.729 mmol/g,碱性基团含量仅有 0.060 mmol/g。与原炭和硝酸改性炭比较,氨水改性炭的总酸基团含量由 1.44 mmol/g 降至 1.276 mmol/g,碱性基团的含量由 0.13 mmol/g 变化到 0.386 mmol/g。

2.3 吸附条件的优化

2.3.1 活性炭的投加量

按照 1.3 所述,称量不同的活性炭量并分别投加到若干个盛有 100 mL 生物尾水(试样)的容器中,恒温条件反应至吸附平衡,于同一时间取水样检测每个样品的 COD 值,通过换算得到活性炭用量与 COD 去除率之间的关系如图 4 所示。

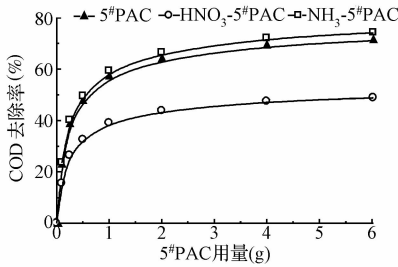


图 4 5[#]活性炭用量对 COD 去除率的影响
Fig. 4 Effects of dose of 5[#] activated carbons on COD removal efficiency

从图 4 中可以看出,随着活性炭投加量的增加,COD 的去除率迅速增大,但活性炭的吸附量随之降低。当投加量增至 0.5 g/L 时,COD 去除率为 47.37%,吸附量达到 127.94 mg/g;再增大活性炭的投加量,活性炭对 COD 去除效率大幅降低,处理成本大幅度增加。

2.3.2 pH 值的影响

工程中发现,焦化废水生物尾水在酸性条件下的色度明显小于其在碱性条件,说明构成尾水有机组成除了含有发色基团外,尚表现出酸碱效应,是一个复杂的缓冲体系。为考察 pH 值对活性炭处理生物尾水的影响,按 1.3 所述的方法进行实验,结果如图 5 和表 3 所示。

从图 5 和表 3 可以看出,随着 pH 值的增高,3 种活性炭对 COD 的吸附量均是逐渐降低,色度值逐渐升高。原炭在 pH 低于 4 的条件下吸附效果明显,当 pH 为 2 时,原炭的平衡吸附量达到最大值,为 174.40 mg/g,吸附后水样的色度值仅为 2 倍。而当 pH 增大至 9 以上时,吸附效果急剧下降。pH 为 12 时原炭吸附量最低,只有 73.23 mg/g,色度也增至 40 倍。活性炭达到吸附平衡后,水样的 pH 值均趋于中性,而将吸附后生物尾水(试样)的 pH 值都调至 7.0 后,酸性条件下吸附后的生物尾水(试样)的色度均低于相应的碱性条件。

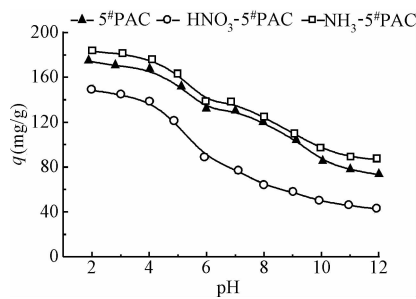


图 5 pH 值对 5# 活性炭吸附量的影响
Fig. 5 Effect of pH on adsorption capacity
of 5# activated carbons

2.3.3 混合方式的影响

按照相同的实验方法,分别采用混合性能不同的气动搅拌和机械搅拌 2 种方式比较混合方式对吸附过程的影响,结果如图 6 所示。从图中可以看出,3 种活性炭在曝气条件下对生物尾水的吸附处理效果均好于机械搅拌方式,在 30 min 内基本达到吸附平衡,而在机械搅拌条件下需要 60 min 才可以达到吸附平衡,前者对 COD 的去除率也略高于后者,即气动搅拌的吸附速度与吸附能力均优于机械搅拌。

3 讨 论

3.1 活性炭种类对生物尾水有机物的去除

活性炭因原材料和活化方式、孔隙大小、灰分组成的差异会表现出不同的吸附特性,即使比表面积和内孔孔容相同的活性炭,对不同大小分子的吸附能力也会因孔径分布的差异而显示不同^[21]。从图 1 可以看出,粉末炭在 90 min 内对 COD 的吸附量大

于 50 mg/g,吸附后色度低于 40 倍;而颗粒炭和柱状炭的吸附量均低于 30 mg/g,去除率不足 20%,吸附后色度也高于 60 倍,处理效果明显不如粉末炭。理解为粉末炭比表面积大且孔深度较浅,污染物在很短的时间内可以到达吸附位,宏观表现为短时间内 COD 大幅降低;而对于相同类型的活性炭,孔径分布对其吸附能力影响较大,1#、5#、7#和 8#的 4 种粉末炭在 90 min 内对 COD 的吸附量大于 78.20 mg/g,吸附后水样色度低于30倍,效果优于其他粉末炭。表 1 显示,这 4 种粉末炭的甲基蓝值和丹宁酸值明显高于其他炭型,而这两种特征值表征了活性炭对中型分子的吸附性能^[20-23]。由“相似相容原理”和“孔径匹配原则”可以理解为含中孔较多的粉末炭对尾水中的残留有机物具有更好的吸附效果。因此,针对焦化废水尾水中残余有机污染物的吸附,应以甲基蓝值和丹宁酸值较大的炭样作为优先考虑的炭型。

3.2 活性炭表面化学性质对吸附过程的影响

从图 2 可以看出,达到平衡时氨水改性炭对尾水中 COD 吸附量最高,硝酸改性炭的吸附量最低。若追求对尾水中相同质量单位 COD 的去除,氨水改性炭的投加量比原炭少 5.77%,硝酸改性炭的投加量则需比原炭高 45.97%,说明活性炭的吸附性能受到其表面化学性质的强烈影响。焦化废水生物尾水中含有较多的多环芳烃、含氮杂环类芳香族化合物^[24],这类物质与活性炭之间主要依靠 π - π 色散力相互作用^[25,26]。导致硝酸改性炭吸附能力大幅度下降的原因可分析为:首先,表1数据显示,硝酸改

表 3 活性炭吸附前后水样 pH 值的变化
Table 3 Changes in pH values of samples before and after activated carbon treatment

炭样 初始 pH 值	5# 原炭		5# 硝酸改性炭		5# 氨水改性炭	
	吸附后 pH 值	色度(倍)	吸附后 pH 值	色度(倍)	吸附后 pH 值	色度(倍)
2	2.10	2	2.04	5	2.15	2
3	3.24	5	3.10	10	3.42	2
4	4.64	10	4.10	20	5.38	10
5	5.38	20	5.11	30	5.65	10
6	7.11	20	6.10	30	6.58	20
7	7.05	20	7.12	40	7.14	20
8	7.87	20	7.47	40	7.98	30
9	8.79	40	8.68	50	8.92	30
10	9.85	40	9.67	65	9.81	40
11	10.76	40	10.88	65	10.69	40
12	11.90	40	11.74	65	11.88	40

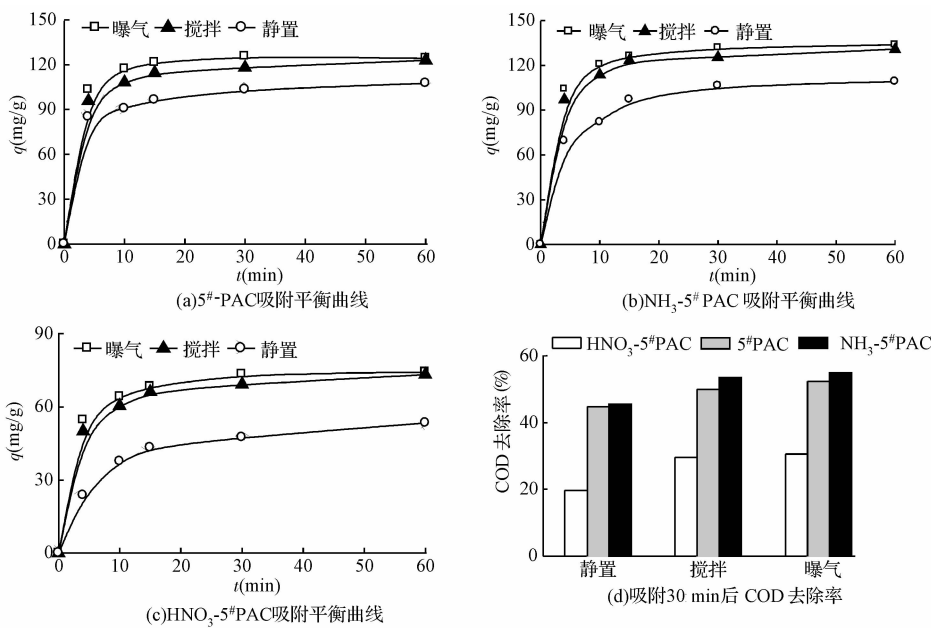


图 6 混合方式对 5# 活性炭吸附量的影响

Fig. 6 Effect of mixing ways on adsorption capacity of 5# activated carbons

性炭的苯酚值、碘值和甲基蓝值明显低于原炭,而丹宁酸值略有升高,判断为硝酸的强氧化性使得活性炭微、中孔被腐蚀而形成大孔,无法满足污染物吸附的“孔径匹配原则”;其次,从图 3 可以看出,硝酸改性炭的酸性基团含量大幅增加,达到碱性基团含量的 28.82 倍,这些酸性基团一方面使活性炭的亲水性增强,疏水性有机物难以抵达炭表面的吸附位点,另一方面亲水性的增加使得更多的水分子通过氢键作用在活性炭表面形成水分子簇,阻止了有机物向活性炭内孔的扩散;最后,由于硝酸改性炭表面大量的吸电子含氧基团降低了炭骨架上的 π 电子云密度,从而减弱活性炭与生物尾水中芳香族物质间的 π - π 作用力,最终导致了硝酸改性炭对 COD 吸附量的下降。与硝酸改性炭比较,氨水改性炭的孔结构并未发生明显变化,但由于其酸性基团含量的减少使得炭骨架上 π 电子云密度相对增加,增强了活性炭与吸附质之间的 π - π 色散力^[27,28],使得平衡吸附量有所增加。

3.3 外界环境对活性炭吸附量的影响

焦化废水生物尾水中苯胺、苯酚等含较强极性基团的物质在水中的存在形态受 pH 值的较大影响^[29]。从图 5 可以看出,活性炭对 COD 的吸附量随 pH 值的降低逐渐增大。在 pH 低于 4 的条件下吸附及脱色效果明显增强,而当 pH 值增至 9 以上

时,活性炭的吸附及脱色效果明显减弱。究其现象变化,认为是:酸性条件下,尾水中酚类等易电离的物质离解过程受到抑制,处于分子状态,有利于活性炭的吸附,因而增加了吸附量;随着 pH 的升高,尾水中有机物发生电离而难以被吸附,同时活性炭因其表面基团的电离而呈负电性,降低了对非极性有机物的吸附能力,表现为离子与静电的弱吸附过程。不同的曝气过程所表现出来的活性炭对 COD 成分去除能力的差异主要由传质作用决定,是否存在空气中的气相组分置换活性炭表面水分子簇占据部位而有利于有机物的吸附是值得考察的问题。总之,应当追求以最低的能耗投入获得更好的吸附效率作为选择混合方式的目标。

4 结 论

(1) 甲基蓝值和丹宁酸值可以作为判断活性炭对焦化废水生物尾水中残留有机物吸附能力的依据,特征值高的样品表现出良好的吸附能力;所筛选的优质炭样在 1 g/L 投加量下可将焦化废水生物处理尾水的 COD 值降至 60 mg/L 以下,色度为 20 倍以内,达到工业循环冷却水回用的标准。

(2) 焦化废水生物处理尾水中残余的有机物主要以疏水性的芳香环类有机物为主,在活性炭甲基蓝值和丹宁酸值相差不大的情况下,选用表面酸性

官能团含量少的活性炭有利于提高其吸附容量。

(3)在低 pH 值条件下,焦化废水生物处理尾水中残留的易发生电离的物质能够更好地被活性炭吸附;采用曝气混合方式能够缩短达到吸附平衡所需的时间。

(4)建议将吸附饱和的活性炭分离并回流至好氧流化床进行生物处理,延长难降解有机物在生物反应器中的停留时间,同时重复利用经生物再生后的活性炭,在确保焦化废水安全达标排放条件下减少新鲜活性炭投加量,进一步降低工程运行费用。

参考文献

- [1] 张小璇,任源,韦朝海,等. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理. 环境科学学报, **2007**, 27(7): 1113 ~ 1120
- [2] Wang J. L., Quan X. C., Wu L. B., *et al.* Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater. *Process Biochemistry*, **2002**, 38(5): 777 ~ 781
- [3] 任源,韦朝海,吴超飞,等. 生物流化床 A/O² 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析. 环境科学学报, **2006**, 26(11): 1785 ~ 1791
- [4] 龚剑丽,孙贤波,刘勇弟,等. 焦化废水二级生化出水中有机污染物的氧化特性. 环境化学, **2008**, 27(2): 193 ~ 196
- [5] 雷晓玲,张晓健. 焦化废水中有机物的生物处理特性及处理工艺改进对策. 环境科学学报, **1995**, 15(4): 385 ~ 392
- [6] 左晨燕,何苗,张彭义. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究. 环境科学, **2006**, 27(11): 2201 ~ 2205
- [7] 韦朝海,贺明和,任源,等. 焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析. 环境科学学报, **2007**, 27(7): 1083 ~ 1093
- [8] 韦朝海,贺明和,吴超飞,等. 生物三相流化床 A/O² 组合工艺在焦化废水处理中的工程应用. 环境科学学报, **2007**, 27(7): 1107 ~ 1112
- [9] Shen Y. H. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. *Water Research*, **2002**, 36(5): 1107 ~ 1114
- [10] Trujillo D., Font X., Sánchez A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 138(1): 201 ~ 204
- [11] 桂玉明. 用臭氧法处理焦化废水的研究[博士学位论文]. 鞍山:辽宁科技大学, **2008**
- [12] 徐德志. 焦化废水回用的深度处理工艺研究[硕士学位论文]. 上海:同济大学, **2006**
- [13] Ghose M. K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents. *Water Research*, **2002**, 36(5): 1127 ~ 1134
- [14] 丁春生,缪佳,秦树林,等. 臭氧/活性炭/紫外光联用处理几种高浓度有机废水影响因素. 环境科学学报, **2008**, 28(3): 496 ~ 501
- [15] 王广庆,费学宁,王连生. 活性炭吸附及组合工艺在水处理中的应用和发展状况. 天津城市建设学院学报, **2003**, 9(1): 8 ~ 11
- [16] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京:中国环境科学出版社, **2002**
- [17] 张巍,应维琪,常启刚,等. 水处理活性炭吸附性能指标的表征与应用. 中国环境科学, **2007**, 27(3): 289 ~ 294
- [18] Bohem H. P. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis*, **1966**, 16: 179 ~ 274
- [19] 刘桂芳,马军,关春雨,等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究. 环境科学, **2008**, 29(2): 349 ~ 355
- [20] Przepiorski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 135(1 ~ 3): 453 ~ 456
- [21] 常俊玲,刘洪波,唐冬汉,等. 中孔活性炭材料的研究进展. 材料导报, **2002**, 16(3): 49 ~ 51
- [22] Bansal R. C., Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton: Taylor and Francis Group/CRC Press, **2005**
- [23] Ying Wei-chi, Zhang Wei, Chang Qi-gang, *et al.* Improved methods for carbon adsorption studies for water and wastewater treatment. *Environmental Progress*, **2006**, 25(2): 110 ~ 120
- [24] 胡记杰,肖俊霞,任源,等. 焦化废水原水中有机污染物的活性炭吸附过程解析. 环境科学, **2008**, 29(6): 1567 ~ 1571
- [25] 赵建夫,钱易,夏顾生. 焦化废水难降解有机物的分析. 环境工程, **1990**, 9(1): 31 ~ 33
- [26] Wang Yifeng, Gao Huizhen, Rakesh Yeredla, *et al.* Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 305(2): 209 ~ 217
- [27] 潘红艳,李忠,夏启斌. 氨水改性活性炭纤维吸附苯乙烯的性能. 功能材料, **2008**, 39(2): 324 ~ 327
- [28] Jung Min-Woo, Ahn Kyu-Hong, Lee Yonghun, *et al.* Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, **2001**, 70(2): 123 ~ 131
- [29] 赵振业,孙伟,章诗芳,等. 活性炭对不同有机物吸附性能的影响. 水处理技术, **2005**, 31(1): 23 ~ 25