

非均相催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水

杜松^{1,2},金文标²,王吉坤¹,董卫果¹,黄荣法³,刘宁⁴,牟伟腾⁴

(1.煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工研究分院,北京 100013;2.哈尔滨工业大学(深圳) 土木与环境工程学院,广东 深圳 518055;

3.萍乡煤科环保科技有限公司,江西 萍乡 337022;4.大唐(北京)水务工程技术有限公司,北京 100033)

摘要:为分析非均相催化臭氧处理煤化工高含盐废水的处理效果和影响因素,采用氧化铝粉末为原料制备了MgO-Al₂O₃催化剂,通过扫描电镜和比表面积仪对其微观形貌及比表面积进行表征,以废水COD为考察指标,研究了臭氧单独氧化和以MgO-Al₂O₃为催化剂催化臭氧氧化对COD的去除效果,并探讨了催化剂和臭氧的投加量对催化臭氧氧化的影响。结果表明,MgO-Al₂O₃催化剂表面不平整,含有金属氧化物MgO,比表面积较大,为153.5 m²/g。臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对COD的去除率分别达到45%和61%,后者对COD的去除效果更好。催化剂和臭氧的投加量均会影响催化臭氧氧化的处理效果,适当增大二者的投加量,可提高COD去除效果,但过量后,去除效果并不会显著提高,试验中催化剂和臭氧的最佳投加量分别为300 g/L和260 mg/(L·h)。

关键词:煤化工高含盐废水;MgO-Al₂O₃催化剂;催化臭氧氧化;COD去除

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2018)09-0049-05



Study on heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of high-salt wastewater from coal chemical industry

DU Song^{1,2}, JIN Wenbiao², WANG Jikun¹, DONG Weiguo¹, HUANG Rongfa³, LIU Ning⁴, MOU Weiteng⁴

(1. Coal Chemistry Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. School of Civil and

Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China; 3. PXMK Environmental

Science and Technology Co., Ltd., Pingxiang 337022, China; 4. Datang (Beijing) Water Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100033, China)

Abstract: In order to ascertain the treatment effect and influencing factors of heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of high-salt wastewater from coal chemical industry, MgO-Al₂O₃ catalyst was prepared by using alumina powder as raw material, and characterized by scanning electron microscopy and specific surface area instrument. COD removal rate was used as an indicator to study the effect of ozone oxidation alone and MgO-Al₂O₃ as catalyst for the oxidation of COD, and the effects of catalyst and ozone dosages for catalytic ozonation were discussed. The results show that the surface of MgO-Al₂O₃ catalyst is not flat, contains metal oxide MgO, and has a large specific surface area, reaching 153.5 m²/g. The COD removals by ozone oxidation and catalytic ozonation reach 45% and 61%, respectively, and the latter has a better COD removal effect. The dosages of catalyst and ozone all affect the treatment effect of catalytic ozonation, increasing the dosages of them can increase the COD removal effect. However, after the excess, the removal effect will not be significantly improved. The optimum dosages of catalyst and ozone in the experiment are 300 g/L and 260 mg/(L·h), respectively.

Key words: high-salt wastewater from coal chemical industry; MgO-Al₂O₃ catalyst; catalytic ozonation; COD removal

0 引言

煤化工项目不仅消耗大量新鲜水,同时也产生

每年约10亿t的废水^[1]。我国煤化工企业主要集中在内蒙古、山西、陕西和新疆等水资源缺乏,生态环境脆弱的地区^[2-4]。受水资源和水环境问题的双

收稿日期:2018-04-20;责任编辑:代艳玲 DOI:10.13199/j.cnki.est.2018.09.008

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602304);深圳市科技计划资助项目(JCYJ20150529114024234)

作者简介:杜松(1987—),男,黑龙江齐齐哈尔人,助理研究员,博士研究生。通讯作者:金文标,教授,E-mail:13828830095@139.com

引用格式:杜松,金文标,王吉坤,等. 非均相催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水研究[J]. 煤炭科学技术,2018,46(9):49-53.

DU Song, JIN Wenbiao, WANG Jikun, et al. Study on heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of high-salt wastewater from coal chemical industry[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 49-53.

重约束,国家对煤化工废水的排放提出了更高要求,即煤化工废水要“零排放”^[5]。目前,企业多以“废水生化处理-中水回用-膜浓缩-蒸发结晶”为核心工艺处理煤化工废水,以实现煤化工废水“零排放”的同时,回收大量水资源^[6]。然而,煤化工废水经膜浓缩处理后,将会产生大量的高含盐废水^[5,7],其含有大量 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等盐类物质,这些盐的大量存在对常规生物处理具有明显抑制作用,难以生化处理^[8],且高 COD 浓度会造成膜污染,无法通过常规膜进行除盐,并会引起后续蒸发结晶过程中的有机物污染,致使煤化工高含盐废水进一步浓缩或者资源化利用受到限制^[9-10]。

近年来,高级氧化工艺广泛应用于反渗透含盐废水的处理^[11-13],尤其是臭氧氧化工艺取得了一定的效果^[14-16],但臭氧对有机物的直接氧化能力有限,处理成本也较高。催化臭氧氧化是一种以提高臭氧利用率为目的的高级氧化技术,主要通过使用催化剂,催化臭氧分解产生大量强氧化性羟基自由基氧化分解水中有害物质,以达到去除有机物的目的。催化臭氧氧化主要分为均相催化臭氧氧化和非均相催化臭氧氧化^[17]。相比于均相催化臭氧氧化,非均相催化臭氧氧化不仅克服了臭氧水溶性差的问题,而且其催化剂以固态存在,与水易分离,可重复使用,避免了催化剂的流失,后续处理成本较低^[18],已广泛应用于水中污染物的降解。刘占孟等^[19]使用活性炭催化臭氧氧化甲基蓝废水,COD 降解率达 60% 左右;刘宏等^[20]研究发现,选用 CuO 作催化剂,催化臭氧氧化降解含微囊藻毒素污水,COD 去除率达 64% 以上;陈志伟等^[21]采用负载 MnO 的陶粒作为催化剂,催化臭氧处理食品添加剂废水,废水 COD 质量浓度从 400 mg/L 降到了 220 mg/L,去除率达 45%。然而,有关非均相催化臭氧处理煤化工废水的研究较少,尤其是处理煤化工高含盐废水的报道更是少见。

在高浓盐水中,由于 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子的吸附,占据活性位点,使得臭氧催化剂活性下降。现有的臭氧催化剂在高浓盐水中有害物质去除效果不佳,不具备耐盐的性能。而 MgO 具有很好的稳定性和高活性的表面碱性位,对高浓盐水中的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子吸附作用弱,优先催化 O_3 生成强氧化性自由基。因此,笔者采用无定形氧化铝粉末为原料,制备了负载型 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,考察催化剂投加量和臭氧投加量对催化臭氧处理煤化工高含盐

废水的影响,研究非均相催化臭氧处理煤化工高含盐废水的处理效果,以期为煤化工高含盐废水的“零排放”提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 废水来源

原水来自中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司高盐水零排放项目的反渗透浓盐水,废水呈淡黄色。考虑到硬度可能在催化剂表面沉淀造成催化剂效率降低,反渗透浓盐水首先经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 软化去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,再经聚合硫酸铁混凝沉淀,过滤后作为试验水样,软化过滤后煤化工高含盐废水的水质水质特点如下: COD 质量浓度为 260~430 mg/L, pH 为 7.8, TDS 质量浓度为 24 500 mg/L, 电导率为 16.25 mS/cm, Cl^- 质量浓度为 3 300 mg/L。

1.2 催化剂的制备

首先以无定形氧化铝粉末为原料,加入黏合剂,造粒形成粒径为 2~4 m 的催化剂内核;之后将催化剂内核、无定形氧化铝粉末、硝酸镁金属盐溶液、造孔剂、黏合剂加入造粒机,形成粒径为 4~8 mm 的催化剂成型球体;最后将成型球体在 120 °C 下干燥 10 h 后,并在 600 °C 下焙烧 8 h 获得负载型 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.3 试验装置及试验过程

催化臭氧氧化反应装置主要由 O_3 发生器、有机玻璃反应柱以及尾气吸收装置组成,如图 1 所示。



图 1 催化臭氧氧化反应装置

Fig. 1 Physical diagram of catalytic ozonation reaction device

O_3 发生器氧气源采用纯氧,反应柱内径为 4 cm,高为 1.5 m。臭氧催化氧化试验采用间歇性试验方式,取经软化混凝后过滤的废水 1 L,废水用蠕动泵循环,循环速度约 200 mL/min,臭氧发生器开启 10 min 后接入反应柱进行曝气。先考察催化臭

臭氧对 COD 的降解效果,2 组反应柱,一组添加催化剂(反应前一次性加入反应柱),一组不添加催化剂,并控制臭氧发生器出口 O_3 气体流量一致,每隔一段时间取样测定 COD_{Cr}。随后考察 MgO-Al₂O₃ 催化剂投加量的影响,在臭氧投加量 360 mg/(L·h) 的条件下,分别考察 MgO-Al₂O₃ 催化剂投加量为 100、300、500 g/L 时 COD 的去除效果。之后,探讨臭氧投加量的影响,考察臭氧投加量为 180、260、360 mg/(L·h) 时 COD 的去除效果。

1.4 催化剂结构表征及废水处理效果分析方法

废水化学需氧量 COD 采用 GB 11914—1989《重铬酸盐法》测定;催化剂比表面积利用仪器 Micromeritics ASAP 2020 通过氮气等温吸附-脱附法测定,表面微观形貌通过 FE-SEM-4800-1 型场发射扫描电子显微镜进行观察。

2 结果与讨论

2.1 催化剂微观形貌及比表面积表征

催化剂的表面特性会直接影响其催化能力的展现,放大倍数 6 000 倍下所制备的 MgO-Al₂O₃ 催化剂的表面形貌如图 2 所示,由图 2 可以明显看出其表面不平整,且表面均含有较多的白色颗粒物,这些白色颗粒物为负载的金属氧化物 MgO,可促进臭氧过程中羟基自由基的产生,加速有机污染物的氧化降解。通过氮气等温吸附-脱附法,测定出 MgO-Al₂O₃ 催化剂的比表面积为 153.5 m²/g,可见其比表面积较大,这有利于臭氧催化氧化反应在表面的进行。

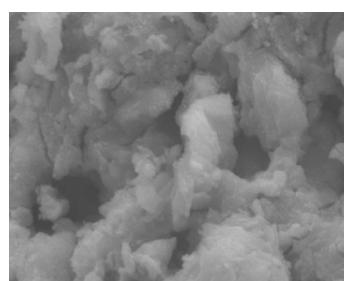


图 2 MgO-Al₂O₃ 催化剂扫描电镜结果

Fig.2 Scanning electron micrograph of MgO-Al₂O₃ catalyst

2.2 臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对 COD 的去除效果

臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对煤化工高含盐废水 COD 的去除效果如图 3 所示。从图 3 可以看出,从 90 min 开始,催化臭氧氧化的 COD 浓度明显低于臭氧单独氧化的 COD 浓度,反应进行到 180 min

时,催化臭氧氧化的 COD 浓度从 372 mg/L 下降至 144 mg/L,去除率为 61%,臭氧单独氧化的 COD 浓度从 372 mg/L 下降至 205 mg/L,去除率约为 45%,说明催化臭氧氧化对 COD 的去除效果明显好于臭氧单独氧化。试验过程中观察到废水色度发生不同程度的降低(图 4),表明臭氧单独氧化和催化臭氧氧化对废水中的有机物均具有一定的去除效果,尤其是催化臭氧氧化对于废水中的难降解有机物也有一定的去除效果。马军等^[22]研究也表明在废水处理过程中催化臭氧氧化比臭氧单独氧化对难降解或降解效率低的有机物具有更好的去除效果。

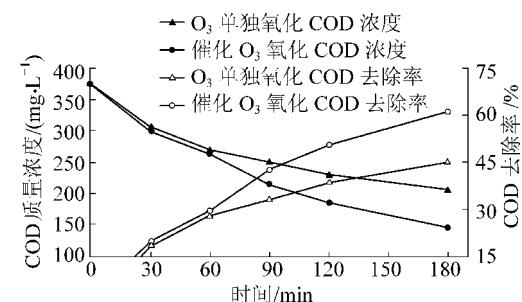
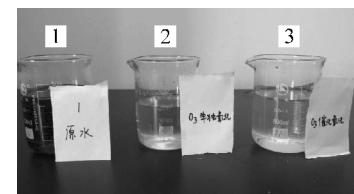


图 3 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化对 COD 的去除效果

Fig.3 Effect of ozone oxidation and catalytic ozonation on COD removal



1—原水;2—O₃ 单独氧化;3—O₃ 催化氧化

图 4 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化废水的色度变化

Fig.4 Chromaticity changes of wastewater treated by ozone oxidation and catalytic ozonation

2.3 催化剂投加量对催化臭氧氧化去除 COD 的影响

催化剂能够为催化臭氧氧化反应提供一定的活性位点,通过吸附臭氧、水和有机物,产生三相反应界面,进而影响催化臭氧氧化的效果^[23]。臭氧投加量为 360 mg/(L·h),催化剂投加量分别为 100、300、500 g/L 的条件下,催化剂投加量对催化臭氧氧化去除煤化工高含盐废水中 COD 浓度的影响如图 5 所示。从图 5 可知,当催化剂投加量由 100 g/L 增加至 300 g/L 时,废水中 COD 浓度明显下降,COD 去除率也显著提高。可见在一定范围内,适量加大催化剂的投加量,可以明显改善催化臭氧氧化的效果,提高 COD 去除率。然而,当催化剂投加量由

300 g/L 增加至 500 g/L 时, 废水中 COD 浓度下降并不明显, COD 去除率也没有得到较大提高, 这是因为过量的催化剂提供了过多的活性位点, 降低了单位活性位点上臭氧和有机物的浓度, 导致局部反应速率降低, 致使整体的反应速率并没有显著提高, COD 去除率增幅不明显。张冉^[24] 在以锰氧化物/ γ -Al₂O₃ 为催化剂催化臭氧氧化处理煤化工废水时, 也发现一定量的催化剂投加量能够显著提高氯苯酚的降解, 但是进一步增加催化剂投加量并没有对反应起到明显的促进作用。

— COD 质量浓度(100 g/L 催化剂) — COD 去除率(100 g/L 催化剂)
 — COD 质量浓度(300 g/L 催化剂) — COD 去除率(300 g/L 催化剂)
 — COD 质量浓度(500 g/L 催化剂) — COD 去除率(500 g/L 催化剂)

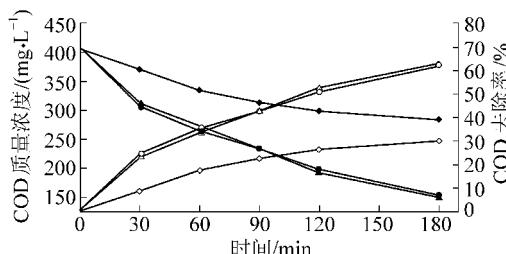


图 5 催化剂投加量对催化臭氧氧化去除 COD 的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on catalytic ozonation to remove COD

2.4 臭氧投加量对催化臭氧氧化去除 COD 的影响

臭氧是有机污染物降解的直接动力, 其投加量会影响臭氧在水中的传质效率以及臭氧在水中的浓度, 进而对催化臭氧氧化的速率及效果产生影响。催化剂投加量为 300 g/L, 臭氧投加量分别为 180、260、360 mg/(L·h) 时, 催化臭氧氧化对废水中 COD 的去除效果如图 6 所示。

— COD 质量浓度(180 mg/(L·h)O₃) — COD 去除率(180 mg/(L·h)O₃)
 — COD 质量浓度(260 mg/(L·h)O₃) — COD 去除率(260 mg/(L·h)O₃)
 — COD 质量浓度(360 mg/(L·h)O₃) — COD 去除率(360 mg/(L·h)O₃)

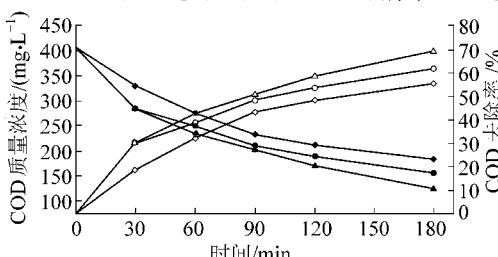


图 6 臭氧投加量对催化臭氧氧化去除 COD 的影响

Fig. 6 Effect of ozone dosage on catalytic ozonation to remove COD

由图 6 可知, 当臭氧投加量从 180 mg/(L·h) 增加至 260 mg/(L·h) 时, COD 浓度降幅明显, COD 去除率也有所提高; 但是当臭氧投加量继续增至

360 mg/(L·h) 时, COD 浓度的下降和去除率的提高都有所限制, 表明超过一定范围后增大臭氧投加量对 COD 的去除效果的提高是有限的, 这可能与臭氧的利用率有关。相关学者^[23-24] 的研究也发现, 当臭氧浓度增加到一定量后, 继续增加臭氧浓度时, 对催化臭氧化的速率及效果产生的影响不大。

3 结 论

1) 制备的 MgO-Al₂O₃ 负载型催化剂表面不平整, 含有较多的金属氧化物 MgO, 其比表面积较大, 达到 153.5 m²/g, 有利于臭氧催化氧化反应在表面的进行。

2) 对于 COD 初始浓度为 372 mg/L 的煤化工高含盐废水, 臭氧单独氧化的 COD 去除率约为 45%, 催化臭氧氧化的 COD 去除率达到 61%, 二者均对煤化工高含盐废水中的有机物具有降解作用, 且对于废水中的难降解有机物, 催化臭氧氧化具有更强的降解作用。

3) 催化剂和臭氧的投加量均对 COD 的去除有影响, 在一定范围内, 适量加大催化剂和臭氧的投加量, 可以提高催化臭氧氧化对 COD 的去除效果, 但超过一定范围时, 随着催化剂和臭氧投加量的增加, 并没有显著提高 COD 的去除率, 该试验催化剂投加量和臭氧的最佳投加量分别为 300 g/L 和 260 mg/(L·h)。

参考文献(References) :

- [1] 姜忠义, 李玉平, 陈志强, 等. 煤化工废水近零排放与资源化关键技术研究与应用示范 [J]. 化工进展, 2016, 35(12): 4099-4100.
JIANG Zhongyi, LI Yuping, CHEN Zhiqiang, et al. Key technologies study and application demonstration of near-zero-liquid-discharge and resource recovery of coal chemical industry wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(12): 4099-4100.
- [2] 方芳, 吴刚, 韩洪军, 等. 我国煤化工废水处理关键工艺解析 [J]. 水处理技术, 2017(6): 37-40.
FANG Fang, WU Gang, HAN Hongjun, et al. Analysis of key processes for coal chemical wastewater treatment in China [J]. Technology of Water Treatment, 2017(6): 37-40.
- [3] 陆小泉. 煤化工废水处理技术进展及发展方向 [J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4): 126-131.
LU Xiaoquan. Progress and development of coal chemical industrial wastewater treatment technologies [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 126-131.
- [4] 杨晔, 姜华. 我国煤化工废水零排放的实践困境与出路 [J]. 煤化工, 2012, 40(5): 26-29.

YANG Ye, JIANG Hua. Practice dilemma and outlet of zero discharge of coal chemical wastewater in China [J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(5): 26-29.

[5] 纪钦洪,于广欣,张振家.煤化工含盐废水处理与综合利用探讨[J].水处理技术,2014(11):8-12.

JI Qinhong, YU Guangxin, ZHANG Zhenjia. Investigation of the treatment and comprehensive utilization of saline wastewater in coal chemical industry [J]. Technology of Water Treatment, 2014 (11):8-12.

[6] 王亮,蒋佩娟,刘华杰,等.煤化工高含盐废水中有机物去除方法探究[J].工业用水与废水,2017,48(2):24-27.

WANG Liang, JIANG Peijuan, LIU Huajie, et al. Study on methods for organic pollutants removal from high saltcontaining wastewater of coal chemical industry [J]. Industrial Water & Wastewater, 2017, 48(2):24-27.

[7] 曲风臣.煤化工废水“零排放”技术要点及存在问题[J].化学工业,2013,31(2/3):18-24.

QU Fengchen. The key technologies and problems of wastewater zero discharge in coal chemical Industry [J]. Chemical Industry, 2013, 31(2/3):18-24.

[8] 李凤娟,徐菲,李小龙,等.高盐度废水处理技术研究进展[J].环境科学与管理,2014,39(2):72-75.

LI Fengjuan, XU Fei, LI Xiaolong, et al. Research on treatment of high salinity wastewater [J]. Environmental Science & Management, 2014, 39(2):72-75.

[9] 何绪文,王春荣.新型煤化工废水零排放技术问题与解决思路[J].煤炭科学技术,2015,43(1):120-124.

HE Xuwen, WANG Chunrong. Zero discharge technology and solution idea of waste water from new coal chemistry [J]. Coal Science & Technology, 2015, 43(1):120-124.

[10] 杨静,王建兵,王亚华,等.高级氧化工艺处理煤化工浓盐水[J].环境工程学报,2015,9(8):3680-3686.

YANG Jing, WANG Jianbing, WANG Yahua, et al. Treatment of reverse osmosis concentrate from coal chemical industry with advanced oxidation processes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8):3680-3686.

[11] 王超,赵旭,侯子义,等.光电催化氧化处理反渗透浓水[J].环境工程学报,2014,8(7):3189-3194.

WANG Chao, ZHAO Xu, HOU Ziyi, et al. Treatment of reverse osmosis concentrate by photoelectrocatalysis oxidation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(8):3189-3194.

[12] LIU K, RODDICK F A, FAN L. Impact of salinity and pH on the UVC/H₂O₂ treatment of reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation [J]. Water Research, 2012, 46(10):3229-3239.

[13] ZHOU T, LIM T T, CHIN S S, et al. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3):932-939.

[14] WESTERHOFF P, MOON H, MINAKATA D, et al. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities [J]. Water Research, 2009, 43(16):3992-3998.

[15] JOO S H, TANSEL B. Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 150:322-335.

[16] PÉREZ-GONZÁLEZ A, URTIAGA A M, IBÁÑEZ R, et al. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates [J]. Water Research, 2012, 46 (2):267.

[17] WANG S J, WANG X, ZHANG C, et al. Bioremediation of oil sludge contaminated soil by landfarming with added cotton stalks [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 106: 150-156.

[18] HU E L, WU X B, SHANG S M, et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112:4710-4718.

[19] 刘占孟,唐朝春,李静,等.活性炭催化臭氧化降解亚甲基蓝实验[J].浙江农林大学学报,2009,26(3):406-410.

LIU Zhanmeng, TANG Chaochun, LI Jing, et al. Catalytic ozonation with activated carbon for degradation of methylene blue in wastewater [J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2009, 26 (3):406-410.

[20] 刘宏,黄凯,依成武,等.催化臭氧化降解含微囊藻毒素污水[J].环境化学,2012,31(3):341-347.

LIU HONG, HUANG Kai, YI Chengwu, et al. Degradation of microcystin-containing sewage by catalytic ozonation [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(3):341-347.

[21] 陈志伟,汪晓军,许金花.臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺深度处理食品添加剂废水[J].净水技术,2008,27(5):40-43.

CHEN Zhiwei, WANG Xiaojun, XU Jinhua. Advanced treatment of food additives wastewater by catalytic ozonation - biological aerated filter process [J]. Water Purification Technology, 2008, 27 (5):40-43.

[22] 马军,刘正乾,虞启义,等.臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态[J].黑龙江大学自然科学学报,2009,26(1):1-15.

MA Jun, LIU Zhengqian, YU Qiyi, et al. Advances in heterogeneous catalyzed oxidation in water treatment [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2009, 26 (1):1-15.

[23] 陈炜彧,李旭芳,马鲁铭.铁基催化剂催化臭氧深度处理煤化工废水[J].环境工程学报,2018,12(1):86-92.

CHEN Weiyu, LI Xufang, MA Luming. Advanced treatment of coal chemical wastewater by catalytic ozonation with iron - based catalyst [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(1):86-92.

[24] 张冉.非均相催化臭氧氧化深度处理煤化工废水[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.