

焦化废水处理及零排放技术研究进展

褚华强^{1,2}, CHIMFWEMBE Gladys¹, 魏鹏元¹, 许杰¹,

税桂鸿¹, 马佳莹¹, 周雪飞^{1,2}, 张亚雷^{1,2,*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究
国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 焦化废水中存在多种难以分解的有机物质, 包括酚类、多环芳烃(PAHs)以及含氮的杂环化合物(NHCs), 这些物质对生态环境具有潜在的危害。传统的废水处理技术往往难以有效去除这些有毒有害的污染物。近年来, 研究和开发焦化废水的高效处理方法已经引起了业界的高度重视和广泛关注。综述了焦化废水处理技术的研究进展, 着重探讨了废水的来源、特征、预处理技术、生化处理及深度处理技术。此外, 还讨论了焦化废水零排放策略以及焦化废水处理技术降耗增效需求。零排放策略通过集成工艺实现废水的资源化利用和最小化环境影响。未来研究将聚焦于降低能耗、资源回收与再利用、工艺优化以实现焦化废水处理技术的绿色、低碳发展。

关键词: 焦化废水; 处理技术; 零排放; 降耗; 增效

中图分类号: X703

文献标识码: A

Coking wastewater treatment and zero discharge technology research progress

CHU Huaqiang^{1,2}, CHIMFWEMBE Gladys¹, WEI Pengyuan¹, XU Jie¹,

SHUI Guihong¹, MA Jiaying¹, ZHOU Xuefei^{1,2}, ZHANG Yalei^{1,2,*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Coking wastewater contains a variety of organic substances which are difficult to decompose, including phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and nitrogen-containing heterocyclic compounds (NHCs). These substances are potentially harmful to the ecological environment. Traditional wastewater treatment technologies are often difficult to effectively remove these toxic and harmful pollutants. The research and development of efficient treatment methods for coking wastewater has attracted great attention and widespread concern in the industry in recent years. This paper reviewed the research progress of the coking wastewater treatment technology, focusing on the sources, characteristics, pretreatment technology, biochemical treatment and advanced treatment technology of wastewater. In addition, this paper discussed the zero-discharge strategy of coking wastewater as well as the demand for coking wastewater treatment technology to reduce energy consumption and increase efficiency. The zero-discharge strategy realizes resourceful use of wastewater and minimizes the environmental impacts through the integration of processes. Future research will focus on reducing energy consumption, resource recovery and reuse, and process optimization to achieve green and low-carbon development of coking wastewater treatment technology.

Keywords: Coking wastewater; Treatment technology; Zero discharge; Consumption reduction; Efficiency increase

收稿日期: 2024-04-30

修回日期: 2024-06-17

DOI: 10.20078/j.eep.20240611

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52270076)

作者简介: 褚华强(1982—), 山东平度人, 教授, 主要研究方向为废水处理与资源化。E-mail: chuhuaqiang@tongji.edu.cn

通讯作者: 张亚雷(1971—), 江苏淮安人, 教授, 主要研究方向为废水处理与资源化。E-mail: zhangyalei@tongji.edu.cn

随着钢铁、煤化工、炼焦等化工产业的蓬勃发展,处理成分复杂的工业废水成为颇具挑战的问题,特别是炼焦过程中产生的废水。在煤化工行业占国民经济总量 16% 的背景下,我国焦化和煤化工企业每年排放的焦化废水总量达到 3 亿吨,占全国工业化学需氧量排放总量的 1.6%,这使得焦化废水的治理成为工业废水污染防治中的一个关键且具有挑战性的领域^[1]。该类废水包含了高浓度、有害且难以分解的有机物质,如酚类、氰化物、硫化物、氨氮等。这些物质对环境和生态系统具有较大的危害,同时也对人类健康造成严重威胁,因此焦化废水的治理引起了人们的重视。各个国家和政府制定了焦化废水的排放标准,其中,美国和欧盟将排放限值与处理技术相结合,排放要求更为严格^[2]。焦化废水处理技术的研究始于 20 世纪初,当前已取得一定成果,也衍生了其他技术,如将物理、化学和生物方法相结合,以克服单一方法的不足,提高处理效率的组合技术。焦化废水处理技术的不断进步,不仅提高了废水处理的效率和效果,还为资源的回收和再利用提供了可能,如回收硫、氨和有价值的金属等。随着环保意识的增强和技术的创新,未来焦化废水处理将更加注重绿色化学和降碳降耗的理念。本文针对近年来焦化废水的来源及特征,主要治理方法及研究进展和当前焦化废水零排放策略以及处理技术降耗增效需求进行综述。

1 焦化废水来源及特性

1.1 焦化废水的来源

焦化废水的产生与钢铁、煤化工、炼焦等工业中煤的高温干馏工艺密切相关,主要源自几个关键的生产环节,包括但不限于煤在高温下的炼焦过程、煤气的净化处理、焦油和粗苯等副产品的精制过程,以及在生产过程伴随产生的冷凝水^[3]。其中在煤气净化过程中,氨水被广泛用于脱除硫化物,处理后的剩余氨水含有高浓度的氨氮、酚类和其他有机污染物,是处理焦化废水中最为棘手的部分。

1.2 焦化废水的特征

由于焦化废水包含高浓度有毒有害物质,难以用常规方法处理,与一般工业废水相比,其特征如下。

(1) 高浓度有机物

焦化废水含有大量的苯、酚、酚酞、甲醇、醛类等有机物质。以酚类为主,还包括喹啉、吡啶、吡啶等含氮杂环化合物,此外还含有焦油和长链烷烃等物质。这些物质大多具有毒性和难降解性,对水环境造成严重污染,且好氧生物处理效果较为有限^[4]。

(2) 高浓度悬浮物

焦化废水中含有大量的煤焦油、焦炭颗粒等悬浮物质,是焦化过程中使用的煤质较差、炉渣产量大等造成的。悬浮颗粒物主要成分是煤渣和灰渣等固体物质,同时这些物质还包含有机物、氮、磷和重金属等污染物^[5]。高浓度悬浮物会导致水体浑浊,降低水体透明度。此外,悬浮颗粒物还会对水下设施和水泵等设备造成堵塞和磨损,增加了水处理工艺的难度和成本^[6]。

(3) 高浓度氨氮和氰化物

焦化过程中,氨氮和氰化物通常用于脱硫、脱氰等工艺,因此焦化废水中常含有高浓度的氨氮和氰化物^[7]。氰化物作为焦化废水中的一种重要污染物,因其高浓度和极强的毒性而备受关注^[8]。氰化物的存在既对环境构成严重威胁,也对人类健康和生态系统安全构成潜在风险。在焦化废水中,氰化物主要分为两大类:简单氰化物和络合氰化物。简单氰化物包括氢氰酸(HCN)和氰化钠(NaCN)等。络合氰化物是由 CN^- 与金属离子结合形成的金属氰络合物,如铁氰化物、铜氰化物等。相比于简单氰化物,络合氰化物的毒性可能较低,但它们在环境中的稳定性更高,更难以被生物降解。MARAÑÓN 等^[9]曾报道焦化废水中氨氮(NH_4^+-N)浓度约为 50~500 mg/L,硫氰酸盐(SCN^-)浓度约为 100~400 mg/L。此外, SCN^- 分解后会形成 NH_4^+-N ($0.24 \text{ g } NH_4^+/\text{g } SCN^-$),增加处理过程中的 NH_4^+-N 负荷^[10]。

2 焦化废水处理技术的研究现状

2.1 预处理技术

在焦化废水处理过程中,预处理是实现初步除酚、脱氰、去除油脂等关键步骤。通过预处理工艺,可显著降低后续生物化学处理阶段的污染负荷,从而提高废水的可生物降解性^[11]。预处理方法包括混凝沉淀、气浮、厌氧酸化以及臭氧(O_3)催化氧化等^[12]。

2.1.1 混凝沉淀法

混凝沉淀技术是焦化废水预处理过程中普遍使用的方法,特别是在去除悬浮颗粒和油脂方面。

该技术通过使用特定的化学药剂,促使水中微细的污染物凝聚成较大的絮状颗粒,从而易于从水中分离,有效降低水体的浑浊度和色度^[13]。有研究显示,由壳聚糖与丙烯酰胺、二丙烯基二甲基氯化铵和 MPTS 合成的改性有机高分子絮凝剂,可以显著提高对焦化废水浑浊度和色度的去除效率,分别达到 95.12% 和 67.78%^[14]。

2.1.2 气浮法

气浮技术通过在水中注入或生成大量微小气泡,使废水中的悬浮物和油脂类物质附着在气泡上,形成由气、液、固三相构成的混合体,进而上升至表面成浮渣,以此达到净化水质的目的^[15]。该技术对于去除轻油和乳化油效果显著,具有高效除油能力、占用空间小、浮渣干燥度高等特点,并且可以通过预曝气的方式对废水进行预处理,便于后续生物化学处理。张水燕等^[16]使用气浮法处理焦化废水,成功去除了 35%~70% 的油脂和 5%~25% 的 COD,使得处理后的水质达到生化进水标准。

2.1.3 厌氧酸化法

在无氧条件下,产酸菌能够利用开环酶氧化环状有机化合物,并使大分子有机物断键,从而生成更易于氧化分解的小分子有机物。厌氧菌对于多环和杂环芳烃等复杂有机物具有显著的氧化效果。在焦化废水处理中,水解酸化阶段是一个关键的转化过程,它将复杂的不溶性大分子有机物质转化为更小、可溶的小分子有机物质,从而提高了废水的生物可处理性^[17]。何苗等^[18]采用厌氧水解酸化工艺处理焦化废水中的有机污染物,研究表明,经过该工艺后,萘等难降解有机物质被转化为易于微生物利用的形式,其生物氧化率显著提升,从 31.2% 增至 51.2%。此外,该工艺还有助于减少后续处理阶段的化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD),从而降低整体处理成本,并提高废水处理的效率。

2.1.4 臭氧催化氧化法

O₃催化氧化工艺是一项高效的处理技术,通过催化作用加速 O₃的分解,生成具有高度活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),这些自由基对环境中的非选择性污染物具有极强的氧化能力^[19]。该技术适于分解焦化废水中难以生物降解的有机物质和具有生物毒性的化合物,例如 PAHs 和含氮杂环化合物等,从而提升废水的可生化水平^[20, 21]。常功法等^[22]研究发现经活性炭臭氧催化预氧化的焦

化废水, BOD₅/COD_{Cr} 比值从 0.16 提升至 0.24,表明废水的生物可利用性增强;同时, COD_{Cr} 的去除率也从 72.5% 增至 83.0%。可见 O₃催化氧化技术可大大提高焦化废水的生物降解性,为后续的生化处理奠定基础。

焦化废水作为炼焦过程中产生的副产品,对其进行有效的预处理不仅是环境保护的必要措施,还是实现可持续发展的关键环节。焦化废水预处理可以显著降低废水中的有害物质含量,减少对水体生态系统的破坏,还有助于保护和延长后续处理设备的使用寿命。此外,焦化废水预处理具有经济意义,通过减少废水中的污染物负荷,可以降低处理成本,同时,过程中回收的有用物质如油脂和重金属,可以进行资源化利用,创造额外的经济效益。

2.2 生物处理技术

在钢铁工业中生物处理被广泛采用,通过利用微生物的代谢活动进一步处理焦化废水^[23]。该方法利用微生物的自身能力来降解焦化废水中的有机成分,可提高效率和可持续性,但研究表明,首段厌氧单元对焦化废水中的 COD 去除有限^[24-25]。因此,好氧、缺氧和厌氧单元的摆放顺序成为焦化废水领域的研究对象,其中我国焦化废水生化处理工艺在好氧、缺氧和厌氧中衍生出了以下几种主要的生化工艺,包括 A/O、A/A/O、A/O/O、O/H/O,此外还有膜生物反应器(MBR)技术,移动床生物膜反应器(MBBR),厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺等生物处理技术。

2.2.1 A/O 处理工艺及其衍生工艺

A/O 处理技术是早期焦化废水处理中常用的生物处理方式,该技术基于硝化-反硝化的原理,实现了前置反硝化。该工艺在降解焦化废水中的有机物和实现生物脱氮方面贡献显著。然而,由于其抗冲击性较弱,面对高浓度的焦化废水处理时存在挑战,常规方法是对废水进行稀释以减轻有毒成分对硝化菌群的抑制。此外,高有机负荷导致好氧池中污泥量不足,需要通过大量污泥循环保持系统的正常运转。针对焦化废水中难降解有机物的问题,A/A/O 技术通过在 A/O 工艺前增设一个厌氧阶段,将难降解的物质转化为更易于生物处理的形式,从而提高了废水的可生物降解性。经过 A/A/O 工艺的处理,废水的生物毒性得到了显著降低,特别是在厌氧过程中,毒性物质的去除效果最为显著^[26]。MA 等^[27]探究 A1/O1/

A2/O2 生物反应器的运行性能, 结果表明, A1/O1/A2/O2 的脱氮性能优异且稳定。最终生物出水中的总氮 ($TN = (17.38 \pm 6.89) \text{ mg/L}$) 和铵态氮

($\text{NH}_4^+-\text{N} = (2.10 \pm 1.34) \text{ mg/L}$) 均符合《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012), 主要工艺如图 1 所示。

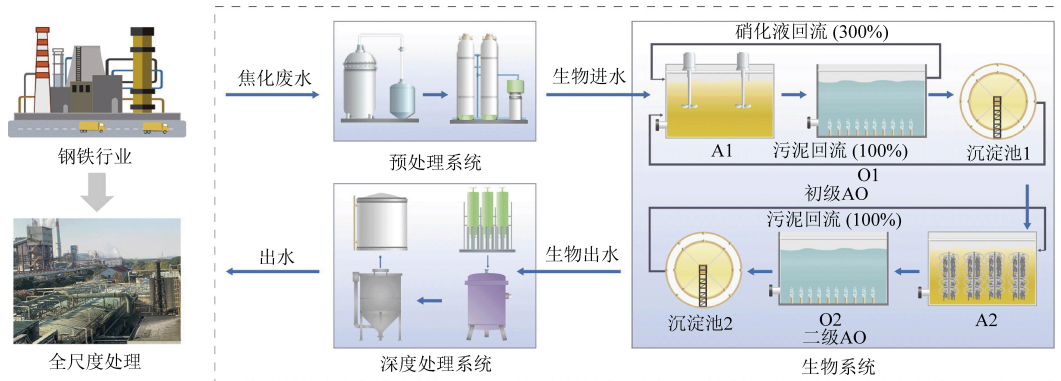


图 1 焦化废水处理主要工艺示意图^[27]

Fig. 1 Main process diagram of coking wastewater treatment^[27]

后续衍生的 A/O/O 工艺, 有机物去除率高, 亚硝化和硝化分段执行, AOB 菌与 NOB 菌分离运行, 有利于稳定脱氮 (特别是氨氮) 并适度节能。ZHU 等^[28] 对全尺寸的 O/H/O 工艺 (O1-除碳氨化, H-水解脱氮, O2-硝化矿化) 进行了报道, 该工艺已经稳定运行六年, 出水水质达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)。该工艺优先解除毒性抑制以及碳源抑制, 在强化氨化/氨氧化主反应的同时, 允许多种脱氮模式共存, 实现内碳源活用与无碳源脱氮的结合, 无需污泥回流, 减少或免去硝化液回流, 减少因系统重组和功能冗余带来的能耗。

2.2.2 膜生物反应器

膜生物反应器 (MBR) 是一种结合了生物处理与膜分离技术的工艺。该工艺利用膜组件实现固体与液体的高效分离, 以此增强污染物的去除效率。在处理焦化废水时, MBR 技术不仅能显著去除有机物质, 还能降解一些难降解的污染物。MBR 因其紧凑的设备、较小的占地面积、良好的处理效果以及易于自动化控制等优势而受到广泛关注, 并被大量应用于实践中^[28]。然而, 单独使用 MBR 技术处理焦化废水难以达到预期标准, 因此通常结合其他处理工艺协同处理焦化废水^[29-30]。HUY 等^[31] 设计了一种集成工艺, 将混凝沉淀、流化床三维电极反应器和膜生物反应器相结合, 进水为经两级生化处理过的焦化废水。在特定的操作条件下, 该工艺能有效去除超过 80% 的 COD, 所得水质满足多元用水标准。

2.2.3 移动床生物膜工艺

移动床生物膜反应器 (MBBR) 工艺是生物接

触氧化法和流化床技术的结合体, 它利用生长在反应器中特定载体上的微生物形成的生物膜处理水中的污染物。该技术不仅能高效去除有机物, 还具有优异的耐负荷冲击性能和较长的污泥停留时间。MBBR 技术已应用于全球污水处理设施超过 80 座, 在我国焦化废水处理领域也有一定的应用^[32]。GUO 等^[33] 将 MBBR 工艺和微波催化氧化技术联合, 用于煤气化废水的生化处理。研究表明, 在锰氧化物负载的污泥基活性炭 (MOs/SAC) 催化剂的催化下, 微波催化氧化技术能够有效生成 $\cdot\text{OH}$, 并增加多孔结构, 显著提升对难降解化合物的处理效率。

生物处理技术在焦化废水处理中发挥着不可替代的作用, 首先, 生物处理技术利用自然界中的微生物降解和转化废水中的有机污染物, 是一种环境友好型的处理方法^[34]。其次, 生物处理技术具有良好的适应性和灵活性, 面对废水成分的复杂性和波动性, 生物处理系统可以通过调整微生物种类和比例, 快速适应废水性质的变化, 保持稳定的处理效果。最后, 生物处理技术有助于实现废水中资源的回收和再利用。在处理过程中, 部分有机污染物被转化后可用于生产生物燃料、有机肥料等, 实现废物的资源化利用。

2.3 深度处理技术

焦化废水可生化性差, 需要大量稀释后再进行生化处理, 且存在生化出水后 COD 和氨氮量难以同时达标的问题^[35-37]。深度处理工艺旨在进一步降低生化处理后废水中 COD、色度、浊度、硬度等指标, 以应减少二级生化处理后仍未符合排放标准或循环水使用要求的情况, 提升污染物去

除效率,达到更高的水质净化水平^[38]。目前,焦化废水深度处理技术主要包括高级氧化法和膜分离法。

2.3.1 高级氧化技术

高级氧化技术(AOPs)通过多种手段生成反应性极强的·OH,高效降解水中的有机污染物,将其转化为二氧化碳和水,以及其他无害的小分子物质。该技术具有氧化能力强、环境友好、高处理效率和易于调控的操作条件等优点。当前,高级氧化工艺主要包括电化学氧化技术和Fenton氧化技术等。

2.3.1.1 电化学技术

电化学氧化技术核心原理基于电化学反应,使用外加电压激发电子转移,以此实现有机废水中污染物的无害化或减毒化处理。该技术包含两种主要的电子转移机制:直接转移和间接转移^[39]。在直接电子转移中,污染物在阳极表面直接失去电子,发生氧化反应。间接电子转移则是通过电极反应生成活性氧化物质(如OH⁻、ClO⁻等)氧化污染物^[40]。两种电子转移机制如图2所示^[41]。在众多电化学高级氧化方法中,直接电子转移因其操作简便而被应用广泛^[42]。电化学技术包括电催化氧化、三维电极技术和微电解等,具有在常温常压下无需额外添加化学物质,高效分解废水的能力,同时具有设备占地面积小、不引发二次污染等环保优势。不过,电化学技术在实际应用中仍面临处理时间较长、电极耐久性有限和能耗较高的挑战。为了克服这些难题,研究和开发具有更高催化活性的电极材料以及更高效的反应器设计显得尤为重要^[43]。

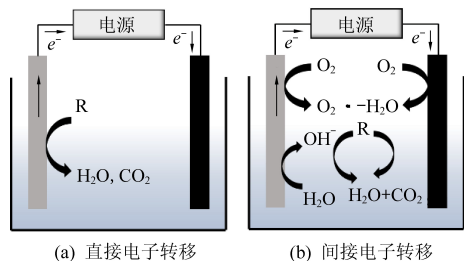


图2 直接电子转移和间接电子转移原理示意图^[41]

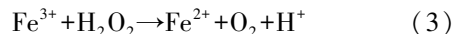
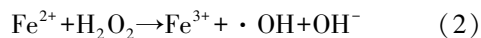
Fig. 2 Schematic diagrams of the principles of direct electron transfer and indirect electron transfer^[41]

HE等^[44]采用Ti/RuO₂-IrO₂阳极材料对焦化废水进行了电化学处理。实验结果显示,在最优操作条件(电极间隙0.5 cm,电流密度15.6 mA/cm²),经过60 min处理后,废水中的COD和NH₄⁺-N的去除率分别达到了62%和96%。经过气相

色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析,该技术能有效去除焦化废水中的难降解有毒化合物,如菲类、吡啶、喹啉和嘧啶等。ZHU等^[45]利用掺杂硼的金刚石(BDD)阳极对焦化废水进行深度处理,实现了有机污染物的高效率矿化,同时在不调节pH的条件下,氨氮的去除效率也显著优于SnO₂和PbO₂等传统阳极材料。MA等^[46]以Ti/SnO₂+Sb/PbO₂作为阳极,对去除焦化废水中的氨氮进行了研究。结果表明,在实验条件下,60 min内几乎去除了250 mg/L的氨。WANG等^[47]设计了3D/EC/KPS体系,使用钨钛磁铁矿作为三维电极和活化剂,对焦化废水中的溶解性有机物进行降解,COD的去除率高达94.15%。HAN等^[48]开发了一种新型微电解反应器,即内循环微电解(ICE)系统,通过引入铁碳填料(CIM)并实现循环流动,显著提高了COD和色度的去除效率,分别达到了73%和98%,有效克服了传统固定床反应器的局限性。

2.3.1.2 Fenton氧化及类Fenton技术

Fenton氧化法于1894年由Fenton发现,其可有处理焦化废水的深度^[49]。该技术是一种利用过氧化氢(H₂O₂)和铁盐(通常是Fe²⁺或Fe³⁺)共同作用的氧化还原反应处理废水的方法。主要通过产生高活性的氧化剂·OH,将有机废水中的有机污染物氧化为CO₂、H₂O等无害产物,实现对废水的无害化处理^[50]。其反应方程式见式(2)和式(3)^[51]。



此外,Fenton氧化技术对氰化物、多环芳烃、苯系物质、酚类物质等也具有良好的处理效果^[52]。VIBHA等^[53]探究了pH、反应时间、过氧化氢用量以及硫酸亚铁用量等因素对焦化废水处理效率的影响。研究发现,在最优实验条件下,COD、酚类和氰化物的去除率分别可达到84%、88%和79%。此外,Fenton氧化法被证实是焦化废水预处理过程中降低COD的有效方法^[54]。ZHU等^[55]的研究中,Fenton工艺在焦化废水的预处理中是有效的,Fenton反应的最佳参数为pH为4、反应时间为1.2 h、Fe²⁺和H₂O₂为40 mmol/L,废水中总有机碳(TOC)去除率约为75%,并使用响应面分析法(RSM)对该工艺进行了优化。

然而,Fenton氧化技术也存在一些局限性,如对pH敏感、反应不易控制、铁泥的产生和处理成本较高等问题^[56]。为了克服这些限制,类Fenton

技术因其反应效率高、反应彻底、无二次污染的特点成为了研究热点。例如光 Fenton、电 Fenton、声 Fenton 和非均相 Fenton 氧化技术等。Fenton 试剂与这些方法的偶联克服了单独 Fenton 氧化的局限性,提高了其可行性^[33]。

非均相 Fenton 氧化法采用固态催化剂替代了常用的 Fe^{2+} ,有效规避了铁泥生成及催化剂回收的难题。光 Fenton 技术通过紫外线或可见光激活半导体材料,促使其产生电子-空穴对,从而高效生成 $\cdot\text{OH}$ 。电 Fenton 技术结合了电化学方法和 Fenton 反应,通过在阴极产生 Fe^{2+} ,同时在阳极产生 H_2O_2 ,从而提高反应效率^[57]。孙培杰^[58]综合使用臭氧氧化、Fenton 氧化等方法净化焦化废水,当 $\text{pH}=3$,反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,COD 去除率为 71%。LIU 等^[59]将 Fenton 氧化法、臭氧氧化法相结合,废水 Fenton 氧化 65 min 后,臭氧和锰尾矿混合反应 30 min,COD 去除率达 61%,色度去除率达 96%。ZHANG 等^[60]使用 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 水凝胶作为光催化剂处理焦化废水,在以可见光为光源的连续流反应器中对总有机碳的去除率为 33%,是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 5 倍。SABER 等^[61]使用 CuO 修饰的蒙脱石 (CuO-M) 作为催化剂处理焦化废水,结果表明,66% 的多环芳烃能够在 4 h 内被去除,且二次处理后能达到 91% 的去除率。GAO 等^[62]的研究中,使用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合凝胶作为光催化剂处理焦化废水,取得了显著的 COD 和色度去除效果。该研究表明,光 Fenton 技术能够有效地降解焦化废水中的有机物。

焦化废水的深度处理是确保废水达到环保标准、实现安全排放的重要手段。深度处理能够进一步去除经过初步处理的废水中的残余污染物,包括难以生物降解的有机物、重金属、氨氮等,这些物质对水体生态系统和人类健康都具有潜在的危害。通过深度处理,排放的废水可以满足国家和地方的环保要求,减少对环境的不良影响。因此,焦化废水的深度处理是实现焦化行业环境友好的关键环节。

2.3.2 膜分离技术

膜分离技术利用具有特定选择透过性的薄膜,在膜两侧施加一种或多种驱动力,进行混合液或气体的分离、分级、纯化和富集^[63]。此技术以高效节能、优秀的处理效果、操作的灵活性以及对环境的友好性而受到广泛应用。常见的膜分离方法有微滤(MF)、纳滤(NF)、超滤(UF)、反渗透

(RO)和电渗析(ED)等,其中膜材料通常为有机高分子或陶瓷材质^[64]。在焦化废水处理中,超滤-反渗透(UF-RO)组合工艺应用最广泛。超滤环节主要去除大粒径的悬浮物、胶体和大分子有机物。反渗透环节主要去除无机盐离子。经 UF-RO 处理的废水可直供循环冷却系统使用。然而,UF-RO 工艺在实际应用中遭遇了一些挑战,主要是进膜水质不稳定,易引起污染和堵塞,从而导致需频繁清洗膜,这不仅增加了成本,还限制了其处理效率的提高^[40]。

王立东^[65]将超滤、纳滤和反渗透 3 种膜技术进行组合应用,处理后的焦化废水出水完全达到了循环利用的水质标准。董明^[66]的研究表明,采用 UF-树脂吸附-RO 的组合处理工艺,不仅使处理后的水质满足了回用标准,还有效缓解了单一膜系统易遭受污染和频繁清洗的问题。随着无机膜技术的不断进步,越来越多的无机膜材料被应用于焦化废水的处理。HE 等^[67]在研究中全面讨论了用于水和废水处理的陶瓷膜的材料特性、性能、应用和制造。与聚合物膜相比,普通陶瓷膜具有高稳定性、长寿命、高通量和低污垢等明显优势,因此可以替代聚合物膜。强调了氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化硅、沸石等常用陶瓷薄膜的广泛应用现状。

膜分离技术处理焦化废水是一项当前环保领域中前沿且高效的废水净化技术,能够有效去除焦化废水中的悬浮固体、胶体物质以及溶解性污染物,包括难以生物降解的有机物和重金属等,从而显著提高废水的处理质量,确保其达到或超过环保排放标准。此外,膜分离技术的应用有助于焦化企业实现清洁生产和循环经济。通过膜分离技术,废水中的有价值成分,如有机物、重金属等可以被回收利用,转化为可再利用的资源,这不仅减少了环境污染,还为企业创造了新的经济效益。

3 废水零排放策略

零排放集成工艺 (Zero Discharge Integrated Process, ZDIP) 是一种已经得到有效开发的处理焦化废水的方法。该技术旨在将所有生产过程中产生的废水经过处理后实现回用,而处理过程中产生的高浓度盐水则通过结晶方法转化为固体,以便进行处置或实现资源化利用。实现高浓度盐水的零排放是达成整个系统零排放目标的关键环节^[68-69]。FAN 等^[70]对应用于某钢铁厂焦化废水

的零排放处理系统进行了调查,该系统已运行 4 年,其核心步骤是膜浓缩分离和热结晶。其主要处理流程如图 3 所示。刘育军等^[71]开发了一种煤化工浓盐水分质结晶技术,该技术采用“高级氧化过程(AOPs)+机械式蒸汽再压缩(MVR)+超滤/纳滤(UF/NF)+双效强制循环蒸发结晶”的组合工艺,成功建立了相应的工业示范装置。通过该技术得到纯度为 99% 的硫酸钠和纯度为 98% 的

氯化钠,满足了工业一级品的标准。同时杂盐的含水率 $\leq 10\%$,示范装置投运正常,生产得工业级硫酸钠、氯化钠,实现了浓盐水资源化利用和废水零排放。孙桐泽等^[72]采用 MVR 与热力式蒸汽再压缩(TVR)组合工艺处理焦化废水的膜浓缩液,实现了 99% 的产品水循环回用于补充循环水,同时将 0.5% 的结晶盐外送处理,从而达到了膜滤浓缩液的零排放目标。

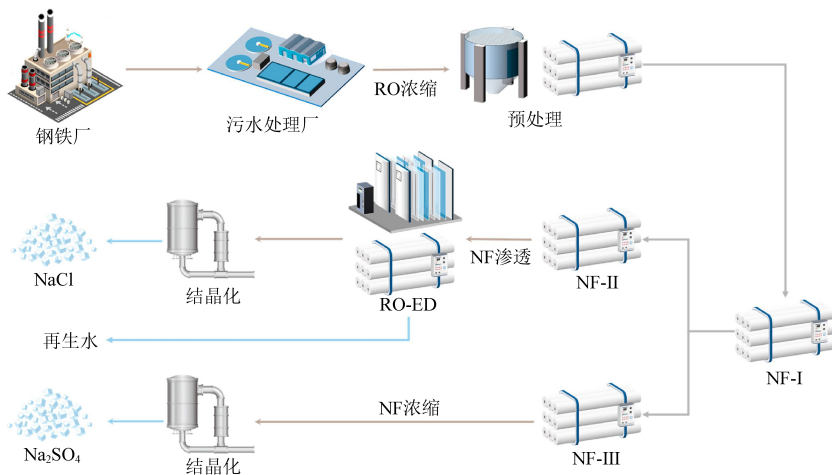


图 3 焦化废水的全尺寸零排放系统的主要处理流程^[70]

Fig. 3 Main treatment process of the full-scale zero-discharge system for coking wastewater^[70]

尽管 ZDIP 技术取得了一定的进展,但仍然面临 3 个主要挑战:首先,处理过程中需要大量的能源和化学品投入,导致成本较高。其次,废水中资源和能量的回收潜力尚未得到充分利用。最后,处理过程中可能会排放 CO₂ 等温室气体,对全球气候变暖产生影响^[73]。

综上所述,焦化废水的预处理、生物处理以及深度处理 3 个阶段技术相互衔接,共同构成了一个高效、环保的废水处理体系。预处理可以有效去除其中的油类污染物,并对废水的流量和水质进行适当的调节,以便于回收和提纯废水中潜在的可再利用物质。生物处理阶段主要依赖于微生物的代谢活动分解和消耗废水中的有机物质,从而显著降低废水的 BOD 和 COD,为实现废水的进一步净化创造条件。深度处理是对已经经过二级生化处理的废水进行的进一步净化。主要去除剩余难降解有机物、营养盐类如氮和磷,以及其他可能影响废水排放标准的物质。例如山东钢铁集团日照公司产生的焦化废水,所用的废水处理主体工艺为“预处理+AA101-A202 两段生物脱氮工艺+生物流化床+混凝沉淀+臭氧紫外接触氧化+超滤+反渗透”处理工艺,超滤、反渗透深度处理的

运行保证了废水回用率达到 70% 以上^[74-75]。

4 焦化废水处理技术降耗增效需求

焦化废水处理技术降耗增效的需求主要集中在提高处理效率、降低能耗、资源回收与再利用、工艺优化等方面^[70,76]。

(1) 提高处理效率

提升焦化废水处理的效率,关键在于采用先进的处理技术应对其含有的难降解有机物质和无机污染物。由于常规处理工艺在污染物去除效率上存在局限,故亟须引用更高效的处理技术以满足日益严格的环保要求。如膜生物反应器(MBR)、深度处理技术等,这些技术均已被证实能高效去除焦化废水中 COD、氨氮等污染物。此外,对焦化废水处理工艺的优化还包括调整操作参数,如 pH、温度、停留时间等,以及改进工艺流程,如采用多级串联或并联处理单元^[76]。

(2) 降低能耗

在焦化废水处理过程中,能耗是一个重要的成本因素。通过工艺集成和优化的方式以减少能源消耗。例如,将生物处理单元与物理化学处理单元相结合,减少单独处理步骤的能耗。这些措

施不仅有助于降低能耗,还能提升处理效率和降低运营成本,推动焦化废水处理技术向绿色、低碳的方向发展。

(3)资源回收与再利用

处理焦化废水不仅是减少环境污染的过程,还是资源回收的过程。通过深度处理技术,可以将废水中的可再生物质回收利用,如提取水中的氨氮、硫等,实现废水的资源化^[77]。在零排放过程中,回用产生的盐和水不仅能够产生一定的经济效益,还可以产生相当可观的环境效益^[70]。此外,引入能量回收系统,如回用废水处理过程中产生的热量、沼气等,可以进一步降低整体能耗^[78-80]。

(4)工艺优化与智能化

通过优化工艺流程和采用智能化的管理系统,可以提高焦化废水处理的效率和稳定性,同时降低运行成本。例如,采用“氧化预处理+移动床生物膜工艺+(磁)混凝”“(磁)混凝/过滤+O₃催化氧化”以及“(磁)混凝+AOPs+双膜处理”等组合工艺,可以有效提升处理效果,降低能耗,并实现资源回收。通过智能化控制系统的应用,可以实时监控水质等指标,根据废水的实时特性调整运行状态,实现对处理过程的精确管理,确保出水水质的稳定性。还能优化能耗使用,实现精细化管理^[81]。

5 结论与展望

焦化废水因其成分的复杂性、高危害性以及处理难度而被视为工业废水处理的难题。该种含有多种有毒污染物的废水,难以使用单一处理技术达到理想的净化效果,因此,采用多种工艺的组合处理成为了提高处理效率的关键策略。传统的活性污泥生物处理技术已被更有效和实用的解决方案取代,如联合厌氧、缺氧和好氧的生物处理过程,该工艺更高效且实用。针对焦化废水中含有的特定有毒污染物,生物技术展现出了其处理潜力和应用前景,但其广泛应用仍面临着技术和经济的双重挑战,需要进行更深入的大规模研究来突破现有限制。深度处理技术作为一种去除难降解污染物的有效手段,虽然在实际应用中显示出了优势,但同时也存在着技术复杂、设备成本高、潜在的二次污染问题以及对反应条件的苛刻要求等缺点,这些因素共同限制了该技术的全面实际应用。

高效、经济、稳定是未来焦化废水处理技术的发展趋势。零排放技术作为焦化废水处理的前沿方向,其开发和应用是实现可持续发展的关键。未来的研究应关注如何降低零排放技术的成本,减少处理过程中的能源消耗和化学品使用。同时,研究人员应探索更多可行的高浓度盐水资源化利用途径,如提取有价值的化学物质或转化为可用能源。此外,还需考虑如何减少零排放过程中温室气体的排放,以降低对全球气候变化的影响。对处理技术的经济效益和可行性也需进入深入分析,特别关注既可持续又经济的废水处理解决方案。

参考文献 (References):

- [1] WEI C, WU H P, KONG Q P, et al. Residual chemical oxygen demand (COD) fractionation in bio-treated coking wastewater integrating solution property characterization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 324-333.
- [2] 王帆, 马佳莹, 周雪飞, 等. 国内外炼焦行业水污染排放标准比较[J]. *工业水处理*, 2022, 42(5): 19-25.
WANG Fan, MA Jiaying, ZHOU Xuefei, et al. Comparison of Chinese and foreign water pollution discharge standards of coking industry[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(5): 19-25.
- [3] 张万辉, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水中有机物的识别、污染特性及其在废水处理过程中的降解[J]. *环境化学*, 2012, 31(10): 1480-1486.
ZHANG Wanhui, WEI Chaohai, WU Chaofei, et al. Identification, property and degradation of organic compounds in coking wastewater during treatment processes [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(10): 1480-1486.
- [4] 何绪文, 张斯宇, 何灿. 焦化废水深度处理现状及技术进展[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(1): 100-107.
HE Xuwen, ZHANG Siyu, HE Can. Status and progress of coking wastewater advanced treatment technology [J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(1): 100-107.
- [5] 徐建宇, 林安川, 胡一多, 等. 臭氧催化氧化-双膜深度处理焦化废水的设计研究[J]. *云南冶金*, 2022, 51(3): 164-169.
XU Jianyu, LIN Anchuan, HU Yiduo, et al. Design study on advanced treatment of coking wastewater by ozone catalytic oxidation-double membrane [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2022, 51(3): 164-169.
- [6] 张鑫, 张蒙蒙. 焦化废水的水质特征及治理[J]. *炼油与化工*, 2023, 34(5): 8-12.
ZHANG Xin, ZHANG Mengmeng. Water quality characteristics and treatment of coking wastewater[J]. *Refining and Chemical Industry*, 2023, 34(5): 8-12.
- [7] SUN G Z, ZHU Y F, SAEED T, et al. Nitrogen removal and microbial community profiles in six wetland columns receiving

- high ammonia load[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 326-332.
- [8] 贾玉. 化学沉淀结合 Fenton 法处理焦化废水中氧化物的研究[J]. *现代工业经济和信息化*, 2017, 143(11): 30-32.
JIA Yu. Treatment of cyanide from coking wastewater by chemical precipitation combined with Fenton process [J]. *Modern Industrial Economy and Informationization*, 2017, 143(11): 30-32.
- [9] MARAÑÓN E, VÁZQUEZ I, RODRÍGUEZ J, et al. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4192-4198.
- [10] KIM Y M, PARK D, JEON C O, et al. Effect of HRT on the biological pre-denitrification process for the simultaneous removal of toxic pollutants from cokes wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18): 8824-8832.
- [11] 殷旭东, 李德豪, 毛玉凤, 等. 氨吹脱+铁碳微电解/H₂O₂法联合预处理高浓度焦化废水[J]. *水处理技术*, 2016, 42(5): 120-123.
YIN Xudong, LI Dehao, MAO Yufeng, et al. Pretreatment of high concentration coking wastewater by ammonia stripping and Fe-C micro-electrolysis combined with H₂O₂[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(5): 120-123.
- [12] TONG Y J, ZHANG Q, CAI J J, et al. Water consumption and wastewater discharge in China's steel industry[J]. *Iron-making & Steelmaking*, 2018, 45(10): 868-877.
- [13] ZHENG H L, SUN Y J, ZHU C J, et al. UV-initiated polymerization of hydrophobically associating cationic flocculants: Synthesis, characterization, and dewatering properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 318-326.
- [14] 梁春花, 李建国, 陈战省, 等. 焦化废水物化处理技术研究进展[J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(6): 51.
LIANG Chunhua, LI Jianguo, CHEN Zhansheng, et al. Progress coking wastewater physico-chemical treatment technology [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2016, 42(6): 51.
- [15] 施永生, 傅中见. 煤加高压气化废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [16] 张水燕, 胡攀, 陈昌华, 等. MASS 高效气浮处理焦化废水的试验研究[J]. *水处理技术*, 2011, 37(5): 81-84.
ZHANG Shuiyan, HU Pan, CHEN Changhua, et al. Treatment of coking wastewater by mass high efficiency flotation[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(5): 81-84.
- [17] 赵健良, 童昶, 沈耀良. 厌氧(水解酸化)—好氧生物处理工艺及其在我国难降解有机废水处理中的应用[J]. *苏州大学学报(工科版)*, 2002(2): 84-88.
ZHAO Jianliang, TONG Chang, SHEN Yaoliang. Anaerobic (hydrolysis-acidogenesis)-aerobic process and its study and applications in refractory organic wastewater treatment in China [J]. *Journal of Suzhou Institute of Silk Textile Technology*, 2002(2): 84-88.
- [18] 何苗. 焦化废水中有机污染物经厌氧酸化后对好氧生物降解性能的影响[J]. *中国环境科学*, 1998, 18(3): 276-279.
- [19] ZHANG F Z, WU K Y, ZHOU H T, et al. Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the treatment of coking wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 224: 376-386.
- [20] FENG W M, YE Y L, LEI Z C, et al. Phenol-degrading sludge as a promising precursor for a capacitive carbon material: Disclosing key factors for the nanostructure and high capacitance[J]. *Carbon*, 2018, 134: 53-61.
- [21] CHEN L, XU Y H, SUN Y J. Combination of coagulation and ozone catalytic oxidation for pretreating coking wastewater[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(10): 1705.
- [22] 常功法, 刘勃, 洪卫, 等. 活性炭催化臭氧氧化工艺对焦化废水可生化性的改善[J]. *净水技术*, 2015, 34(3): 22-25.
CHANG Gongfa, LIU Bo, HONG Wei, et al. Biodegradability improvement of processes of activated carbon catalyzed ozonation for coking wastewater treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2015, 34(3): 22-25.
- [23] ZHANG B S, DENG J S, XIE J T, et al. Microbial community composition and function prediction involved in the hydrolytic bioreactor of coking wastewater treatment process[J]. *Archives of Microbiology*, 2022, 204(7): 426.
- [24] DENG J S, ZHANG B S, XIE J T, et al. Diversity and functional prediction of microbial communities involved in the first aerobic bioreactor of coking wastewater treatment system [J]. *PLoS One*, 2020, 15(12): e0243748.
- [25] 汤清泉, 魏宏斌, 陈良才. AAO 与 OAO 工艺处理焦化废水的对比研究[J]. *工业用水与废水*, 2016, 47(3): 31-35.
TANG Qingquan, WEI Hongbin, CHEN Liangcai. Comparison between AAO and OAO processes for coking wastewater treatment[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2016, 47(3): 31-35.
- [26] NA C H, ZHANG Y, QUAN X, et al. Evaluation of the detoxification efficiencies of coking wastewater treated by combined anaerobic-anoxic-oxic (A²O) and advanced oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 186-193.
- [27] MA J Y, WANG F, FAN H F, et al. Metagenomic insight reveals the microbial structure and function of the full-scale coking wastewater treatment system; Gene-based nitrogen removal[J/OL]. *Engineering*: 1-14 [2024-04-12]. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.06.019>.
- [28] ZHU S, WU H Z, WU C F, et al. Structure and function of microbial community involved in a novel full-scale prefix oxalic coking wastewater treatment O/H/O system [J]. *Water Research*, 2019, 164: 114963.
- [29] KE X, WEI T, WEI G R, et al. Integrated process for zero discharge of coking wastewater: A hierarchical cycle-based innovation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141257.
- [30] TAMANG M, PAUL K K. Advances in treatment of coking

- wastewater—A state of art review [J]. *Water Science and Technology*, 2022, 85(1): 449–473.
- [31] HUY QUOC ANH D, TANTAYOTAI P, CHEENKACHORN K, et al. Anammox process: The principle, the technological development and recent industrial applications[J]. *KMUTNB International Journal of Applied Science and Technology*, 2015, 8(4): 1–8.
- [32] GUO Q, SHI Z J, YANG C C, et al. Individual and combined inhibition of phenol and thiocyanate on microbial activity of partial nitrification[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(16): 14207–14217.
- [33] TAMANG M, PAUL K K. Advances in treatment of coking wastewater—A state of art review[J]. *Water Science and Technology*, 2022, 85(1): 449–473.
- [34] HUY QUOC ANH D, TANTAYOTAI P, CHEENKACHORN K, et al. Anammox process: The principle, the technological development and recent industrial applications[J]. *KMUTNB International Journal of Applied Science and Technology*, 2015: 1–8.
- [35] GUO Q, SHI Z J, YANG C C, et al. Individual and combined inhibition of phenol and thiocyanate on microbial activity of partial nitrification [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(16): 14207–14217.
- [36] RAMOS C, SUÁREZ OJEDA M E, CARRERA J. Denitrification in an anoxic granular reactor using phenol as sole organic carbon source[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 289–297.
- [37] PEREIRA A D, LEAL C D, DIAS M F, et al. Effect of phenol on the nitrogen removal performance and microbial community structure and composition of an anammox reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 103–111.
- [38] KUNDU A, CHERWOOD L, KUMAR B. Leveraging microorganisms for phenol and cyanide degradation in coke oven industry effluent treatment: Current advances and future potential [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2023, 23: 101586.
- [39] KRISHNAMURTHI K, SARAVANA DEVI S, HENGSTLER J G, et al. Genotoxicity of sludges, wastewater and effluents from three different industries [J]. *Archives of Toxicology*, 2008, 82(12): 965–971.
- [40] 夏立全, 陈贵锋, 李文博, 等. 焦化废水处理技术进展与发展方向[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(4): 56–63.
XIA Liqian, CHEN Guifeng, LI Wenbo, et al. Progress and perspectives of coking wastewater treatment technology [J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(4): 56–63.
- [41] 赵坤. 杂原子掺杂及金属负载多孔碳材料的制备及其电催化还原性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 2–3.
ZHAO Kun. Preparation of heteroatom doped and metal incorporated porous carbon materials and its electrocatalytic reduction performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019: 2–3.
- [42] BRILLAS E, SIRÉS I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6570–6631.
- [43] 邓辉, 赵薇, 张馨月. 焦化废水深度处理及零排放研究进展[C]// 2023 全国冶金焦化流程节能减排创新技术研讨会会议文集. 安阳, 2023: 231–235.
- [44] HE X W, CHAI Z, LI F P, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using Ti/RuO₂–IrO₂ electrodes[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(8): 1568–1575.
- [45] ZHU X P, NI J R, LAI P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4347–4355.
- [46] MA X L, WANG R P, GUO W Q, et al. Electrochemical removal of ammonia in coking wastewater using Ti/SnO₂ + Sb/PbO₂ anode[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(7): 6012–6024.
- [47] WANG W D, WANG L L, WANG K, et al. Dissolved organic matter (DOM) removal from coking wastewater with efficient vanadium-titanium magnetite particle electrodes by 3D/EC/KPS system: Optimization, performance, and mechanism [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 322: 128683.
- [48] HAN Y H, LI H, LIU M L, et al. Purification treatment of dyes wastewater with a novel micro-electrolysis reactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 241–247.
- [49] FENTON H J H. LXXIII—Oxidation of tartaric acid in presence of iron[J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894, 65: 899–910.
- [50] 王国庆, 党炜, 李田田, 等. 芬顿氧化法在废水处理中的应用及其发展[J]. *濮阳职业技术学院学报*, 2020, 33(1): 22–23.
WANG Guoqing, DANG Wei, LI Tiantian, et al. Application and development of Fenton oxidation in wastewater treatment [J]. *Journal of Puyang Vocational and Technical College*, 2020, 33(1): 22–23.
- [51] 周俊豪. 高级氧化法在焦化废水处理中的应用研究进展[J]. *煤化工*, 2023, 51(5): 62–65.
ZHOU Junhao. Research progress on advanced oxidation process application in coking wastewater treatment [J]. *Coal Chemical Industry*, 2023, 51(5): 62–65.
- [52] TYAGI M, RANA A, KUMARI S, et al. Adsorptive removal of cyanide from coke oven wastewater onto zero-valent iron: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 398–407.
- [53] VERMA V, CHAUDHARI P K. Optimization of multiple parameters for treatment of coking wastewater using Fenton oxidation[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4): 5084–5095.
- [54] CHU L B, WANG J L, DONG J, et al. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 409–414.

- [55] ZHU X B, TIAN J P, LIU R, et al. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 81(3): 444-450.
- [56] 郭忠良, 李培, 李森. 焦化废水处理技术研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(12): 155-158.
GUO Zhongliang, LI Pei, LI Sen. Research progress in coking wastewater treatment technology[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2023, 41(12): 155-158.
- [57] 韩依飏, 刘原麟. 芬顿氧化法处理焦化废水的研究进展[J]. *燃料与化工*, 2023, 54(3): 60-63.
HAN Yiyang, LIU Yuanlin. Research progress of coking wastewater treatment by Fenton oxidation process[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2023, 54(3): 60-63.
- [58] 孙培杰. 臭氧结合芬顿法处理焦化废水[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021: 49-50.
SUN Peijie. Treatment of coking wastewater by ozone combined with Fenton process[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021:49-50.
- [59] LIU H, XU T, LI C, et al. High increase in biodegradability of coking wastewater enhanced by Mn ore tailings in Fenton/O₃ combined processes[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 18(1): 173-184.
- [60] ZHANG M, LUO W J, WEI Z, et al. Separation free C₃N₄/SiO₂ hybrid hydrogels as high active photocatalysts for TOC removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 105-110.
- [61] SABERAYMAN N, RIDHA D, IMEN F, et al. Synergistic sorption/photo-Fenton removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons from coking wastewater over CuO-Montmorillonite[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 44: 102377.
- [62] GAO M J, WANG X D, GUO M, et al. Contrast on COD photo-degradation in coking wastewater catalyzed by TiO₂ and TiO₂-TiO₂ nanorod arrays[J]. *Catalysis Today*, 2011, 174(1): 79-87.
- [63] 王华, 刘艳飞, 彭东明, 等. 膜分离技术的研究进展及应用展望[J]. *应用化工*, 2013, 42(3): 532-534.
WANG Hua, LIU Yanfei, PENG Dongming, et al. The development of membrane separation technology and its application prospect[J]. *Applied Chemical Industry*, 2013, 42(3): 532-534.
- [64] MA D H, CHEN L J, LIU C, et al. Biological removal of anti-androgenic activity in gray wastewater and coking wastewater by membrane reactor process[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2015, 33: 195-202.
- [65] 王立东. 焦化废水深度处理与回用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017: 56-57.
WANG Lidong. Research on deep treatment and reuse of coking wastewater[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017: 56-57.
- [66] 董明. 双膜法与树脂吸附组合工艺在焦化废水深度处理上的应用[J]. *工业用水与废水*, 2016, 47(1): 55-58.
DONG Ming. Application of combined process of double membrane and resin adsorption in advanced treatment of coking wastewater[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2016, 47(1): 55-58.
- [67] HE Z M, LYU Z Y, GU Q L, et al. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 578: 123513.
- [68] KUMAR R, PAL P. A novel forward osmosis-nano filtration integrated system for coke-oven wastewater reclamation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 100: 542-553.
- [69] CHEN B K, YANG S Y, CAO Q, et al. Life cycle economic assessment of coal chemical wastewater treatment facing the 'Zero liquid discharge' industrial water policies in China: Discharge or reuse? [J]. *Energy Policy*, 2020, 137: 111107.
- [70] FAN H F, WANG F, MA J Y, et al. Field-scale zero liquid discharge of coking wastewater—Operating efficiency and environmental impact[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 424: 138736.
- [71] 刘育军, 高艺珊. 煤化工浓盐水分质结晶技术工业应用[J]. *煤化工*, 2019, 47(4): 20-23.
LIU Yujun, GAO Yishan. Industrial application of strong brine crystallization technology in coal chemical industry[J]. *Coal Chemical Industry*, 2019, 47(4): 20-23.
- [72] 孙桐泽, 尹君贤, 孙崎胜, 等. 焦化废水膜滤浓缩液零排放解决方案[J]. *燃料与化工*, 2016, 47(3): 49-51.
SUN Tongze, YIN Junxian, SUN Qisheng, et al. An approach of zero discharge treatment of membrane concentrates for coking wastewater[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2016, 47(3): 49-51.
- [73] KE X, WEI T, WEI G R, et al. Integrated process for zero discharge of coking wastewater: A hierarchical cycle-based innovation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141257.
- [74] 张伦鹏. 焦化废水处理及资源化利用技术[J]. *化学工程与装备*, 2023(10): 202-204.
- [75] 崔艳芳, 刘怡, 崔玉玮, 等. 焦化废水特性及其处理工艺技术路线探讨[C]// 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(一). 南昌, 2022: 48-50.
- [76] QIN Z, WEI C, WEI T, et al. Evolution of biochemical processes in coking wastewater treatment: A combined evaluation of material and energy efficiencies and secondary pollution[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 151072.
- [77] 尹胜奎, 曹文彬, 耿天甲, 等. 焦化废水深度处理回用技术的创新与实践[J]. *工业水处理*, 2017, 37(9): 104-108.
YIN Shengkui, CAO Wenbin, GENG Tianjia, et al. Innovation and practice of the advanced treatment and reuse technologies for coking wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(9): 104-108.
- [78] 郝馨, 付绍珠, 于博洋, 等. 焦化废水处理难点、新型技术

- 与研究展望[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2020, 42(6): 153-164.
- HAO Xin, FU Shaozhu, YU Boyang, et al. Difficulties, new technology and research prospect of coking wastewater treatment[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2020, 42(6): 153-164.
- [79] 何绪文, 张斯宇, 何灿. 焦化废水深度处理现状及技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(1): 100-107.
- HE Xuwen, ZHANG Siyu, HE Can. Status and progress of coking wastewater advanced treatment technology [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(1): 100-107.
- [80] 徐伟平. 焦化废水处理技术的研究现状[J]. 广东化工, 2018, 45(17): 128.
- XU Weiping. Research status of coking wastewater treatment technology [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(17): 128.
- [81] 康晓跃, 陈啊聪, 韦托, 等. 工艺组合对焦化废水中核心污染物的去除及其能耗分配[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 684-696.
- KANG Xiaoyue, CHEN Acong, WEI Tuo, et al. Process combination on core pollutants removal from coking wastewater and its energy consumption distribution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(2): 684-696.