

煤化工高浓有机废水处理及特征性有机污染物降解机理研究现状

高明龙^{1,2,3}

(1.煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2.煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;

3.国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘要:现代煤化工是实现煤炭清洁高效利用的重要途径,但煤化工废水难以经济有效处理,主要表现为特征性有机污染物浓度高,如杂环、芳香烃、长链烷烃等难以降解,严重制约了煤化工产业的可持续发展。介绍了煤化工高浓有机废水水质特点和废水中有机物逐级去除过程,论述了煤化工废水处理技术现状,并分析了各技术的特点及存在问题。脱酚萃取剂选择要根据废水中难挥发酚含量进行技术经济分析后确定;厌氧+多级好氧及在此工艺基础上的优化改进是目前煤化工高浓度有机废水处理的常用工艺,主要利用厌氧工艺提高废水可生化性的优点;基于无二次污染及不增加废水中盐含量臭氧催化氧化技术是深度处理合适的技术选择,但催化剂的作用效果有待进一步提高。着重论述了煤化工废水中典型有机污染物如酚类、苯系物、链烷烃、多环芳烃、杂环化合物的生物降解机制。苯酚首先羟化转化成邻苯二酚,而后在无细菌作用下进行间位裂解和邻位裂解 2 条路径;而间苯二酚是先转化为苯三酚然后进一步开环裂解;苯的好氧降解路径较为清晰,厌氧降解途径还未明确,但苯酚和苯甲酸是苯在厌氧降解过程中的重要中间产物;长链烷烃生物降解过程主要有 4 种氧化方式:单末端氧化、双末端氧化、次末端氧化和直接脱氢;多环芳烃降解首先生成不同的二氢二醇,然后进一步转化为儿茶酚或龙胆酸后开环降解;含氮杂环污染物的生化降解机理为反硝化菌利用有机物作为电子供体,硝态氮中的氧作为电子受体开展代谢活动。目前对特征性有机污染物降解机制、降解中间产物研究较多,已取得一定成果,但对中间产物毒性研究以及不同降解路径反应控制方面研究较少,有待深入探究,以寻找最有利的反应条件,强化或加速有机物降解。煤化工高浓有机废水处理应强化物化预处理过程,降低对生化系统水质、水量的冲击,充分利用厌氧工艺提高可生化性,减少处理过程中反复的 pH 调节,减少对系统盐的增加。建议开展煤化工废水特征难降解污染物降解中间产物解析、毒性对比及不同降解路径的优化控制研究,是煤化工废水开展强化处理工作的基础。

关键词:煤化工废水;特征性有机污染物;杂环化合物;多环芳烃;降解机理

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)04-0048-08

Research status of coal chemical high-concentrated wastewater treatment and degradation mechanism of characteristic organic pollutants

GAO Minglong^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: It is an important way to realize clean and efficient utilization of coal by the advanced coal chemical engineering, but coal chemical industry wastewater is difficult to be treated economically and effectively. That is mainly manifested in the high concentration of characteristic organic pollutants, such as heterocycles, aromatic hydrocarbons, long-chain alkanes, etc, which seriously restrict the sustainable development of coal chemical industry. The water quality characteristics of high concentration coal chemical wastewater and the step-by-step

收稿日期:2019-04-16;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19041601

基金项目:中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项资助项目(2018MS002)

作者简介:高明龙(1987—),男,山东聊城人,助理研究员,硕士,研究方向为煤化工及废水处理技术。E-mail:gao@cct.org.cn

引用格式:高明龙.煤化工高浓有机废水处理及特征性有机污染物降解机理研究现状[J].洁净煤技术,2020,26(4):48-55.

GAO Minglong. Research status of coal chemical high-concentrated wastewater treatment and degradation mechanism of characteristic organic pollutants[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 48-55.



移动阅读

removal process of organic matter in wastewater were introduced, and the research status of coal chemical wastewater treatment was discussed. The characteristics and existing problems of each technology were analyzed. The selection of Dephenol extractant should be determined after technical and economic analysis according to the content of polyhydric phenol in waste water. At present, anaerobic + multi-stage aerobic process and the optimization and improvement process based on this process are the common processes for the treatment of high concentration organic wastewater in coal chemical industry, that mainly using the advantages of anaerobic process to improve the biodegradability of wastewater. Ozone catalytic oxidation technology based on no secondary pollution and no increase of salt content in waste water is a suitable choice for advanced treatment, but the effect of catalyst needs to be further improved. The biodegradation mechanism of typical organic pollutants such as phenols, benzene series, alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds in coal chemical wastewater was discussed emphatically. For example, phenol is first hydroxylated and transformed into catechol, and then metabolic and ortho cleavage can be carried out without bacteria. Resorcinol is first converted to pyrogallol and then further split in ring opening. The aerobic degradation pathway of benzene is relatively clear, however the anaerobic degradation pathway is not clear, but phenol and benzoic acid are important intermediate products in the anaerobic degradation process of benzene. There are four main oxidation ways of long-chain alkane biodegradation: single end oxidation, double end oxidation, secondary end oxidation and direct dehydrogenation. Firstly, different dihydrodiols are formed in PAHs degradation, which are further converted into catechol or gentianic acid for ring opening degradation. The biochemical degradation mechanism of nitrogen-containing heterocyclic pollutants is that denitrifying bacteria use organic matter as electron donor and oxygen in nitrate nitrogen as electron acceptor to carry out metabolic activities. At present, there are many researches on the degradation mechanism of characteristic organic pollutants and the analysis of degradation intermediates, and some achievements have been made. However, there are few researches on the toxicity of intermediates and the control of reaction in different degradation paths, which need to be further explored to find the most favorable reaction conditions and strengthen or accelerate the degradation of organic pollutants. The treatment of high concentration organic wastewater from coal chemical industry should strengthen the physicochemical pretreatment process, reduce the impact on water quality and quantity of biochemical system and make full use of anaerobic process to improve biodegradability, as well as reduce repeated pH regulation in the process of treatment, reduce the increase of salt in the system. It is also suggested to carry out the study on the analysis of the intermediate products, toxicity comparison and optimal control of different degradation paths of the characteristic refractory pollutants in coal chemical wastewater, which is the basis of strengthening the treatment of the coal chemical wastewater.

Key words: coal chemical wastewater; characteristic organic pollutants; heterocyclic compounds; polycyclic aromatic hydrocarbons; degradation mechanism

0 引言

煤炭是我国主体能源,现代煤化工是实现煤炭清洁高效利用的重要途径,产品路线主要为煤基化工产品 and 煤基清洁燃料 2 条路线。目前我国现代煤化工行业整体处于示范阶段,“十二五”期间工程技术、装备和产业规模得到较快发展,截至 2016 年底,我国投入运行的煤制油(直接液化和间接液化)产能 738 万 t/a,煤制天然气产能 31.05 亿 m³/a,煤制烯烃产能 818 万 t/a(不包括甲醇制烯烃),煤制乙二醇产能约 250 万 t/a。随着示范工程的逐步推进,煤化工废水难以经济有效处理的问题日益凸现,主要表现为特征性有机污染物浓度高,如杂环、芳香烃、长链烷烃等难以降解,高浓盐水中的有机物难以脱除,废水难以实现资源化利用等难题,严重制约了煤化工产业的健康发展。“十三五”期间煤化工产业仍需继续开展整体技术升级示范,污染防治和污染物减排技术的升级是重中之重,其中高浓度煤化工废水的有效处理与资源化是关键。一些特征污染

物有可能通过一系列物理、化学反应转化成毒性更强的产物,从而进一步加剧降解的难度,因此研究特征性有机污染物的污染特征及迁移转化规律,促进难降解有机污染物的削减和物化控制技术及材料的开发尤为重要。本文论述了煤化工高浓有机废水处理研究现状,介绍了煤化工废水水质特点和废水中有机物逐级去除过程,并分析了各技术的特点及存在问题,着重论述了煤化工废水中典型的有机污染物如酚类物质、苯系物、链烷烃、多环芳烃、杂环化合物的生物降解机制,以期对煤化工废水处理实际反应过程控制提供理论支撑,推动现代煤化工产业健康、绿色发展。

1 煤化工高浓有机废水处理现状

1.1 煤化工高浓有机废水特点

煤化工是以煤为原料,经过化学加工转化为气体、液体、固体燃料以及化学品的工业,分为传统煤化工和新型煤化工。前者包括煤焦化、煤制电石、煤气化合成氨等,后者包括煤直接液化以

及煤气化为龙头合成天然气、醇醚燃料、烯烃、乙二醇等工艺。

不同煤化工工艺水质差异很大^[1](表1),其中煤焦化、煤加压固定床气化、煤直接液化以及煤热解过程会产生高浓有机废水,该类废水 COD 含量高、有机物成分复杂且难以降解,其主要有机物为苯酚及取代酚、杂环化合物(喹啉、吡啶、噻吩、咪唑、呋喃、吡咯等)、苯及取代苯、多环芳烃(如萘、蒽)、长链烷烃,还含有氨氮和氰化物等污染物,是一种高浓度难降解有机废水,处理难度极大,目前常采用物化预处理—生化处理—深度处理^[2]分级处理工艺^[3],以达到排放标准或后续废水回用单元进水要求。

表1 不同煤化工工艺产高浓有机废水水质指标

Table 1 Waterquality indexes of high concentration organic wastewater produced by different coal chemical processes mg/L

主要水质指标	mg/L			
	焦化	固定床气化	煤直接液化	煤热解
COD 含量	3 000~5 000	12 000~35 000	9 000~10 000	30 000~40 000
氨氮含量	300~800	2 000~7 000	100	2 500~4 000
石油类含量	100~300	700~1 200	100	1 000~2 000
挥发酚含量	300~1 000	1 000~5 000	50	3 000~5 000

注:焦化废水为脱酚蒸氨后水质,煤直接液化废水为脱酚蒸氨后设计值。

1.2 有机物逐级去除过程

1) 预处理

预处理主要目的是去除对微生物有毒有害、生化难以降解的污染物,如油、悬浮物、酚类、氨、酸性气体等,保障后续生化处理工艺的正常运行^[4]。预处理主要包括过滤、沉淀等除悬浮物工艺,隔油、气浮等除油工艺,蒸汽汽提脱氨及酸性气体工艺,萃取与反萃取回收酚的工艺。酚和氨属于生物难降解污染物,且酚对生物有毒,预处理过程的酚氨脱除是关键。

国内外主要的酚氨回收工艺有南非萨索尔公司 Phenosolvan 工艺、鲁奇公司脱酸-脱酚-脱氨工艺以及国内技术吸收再开发的脱酸-脱氨-萃取脱酚工艺和单塔脱酸脱氨-萃取脱酚工艺。南非萨索尔公司 Phenosolvan 工艺采用五级混合澄清槽萃取脱酚,其出水总酚稳定在 120 mg/L 以内,对后续废水处理奠定了良好的基础,属于国际上比较成熟先进的酚氨回收技术。不同酚氨回收工艺对比见表 2^[5]。

表2 不同酚氨回收工艺的对比

Table 2 Comparison of recovery processes under different phenol ammonia

工艺	技术来源	技术特征
SasolPheno-solvan 工艺	南非萨索尔公司	萃取剂:二异丙基醚 主要特点:采用五级混合澄清槽进行萃取脱酚
脱酸-萃取脱酚-脱氨工艺	鲁奇公司	萃取剂:二异丙基醚 主要特点:采用后脱氨工艺,将脱氨塔和溶剂汽提塔(水塔)合二为一
单塔脱酸脱氨-脱酚工艺 ^[6]	华南理工大学与青岛科技大学联合开发	萃取剂:甲基异丁基酮 主要特点:通过加压侧线抽提实现单塔脱酸脱氨
脱酸-脱氨-萃取脱酚工艺	—	萃取剂:甲基异丁基酮/二异丙基醚 主要特点:通过先脱氨,降低废水 pH,创造有利于酚萃取的中性或偏酸性条件

煤化工含酚废水中酚类物质一般由挥发酚和难挥发酚组成,难挥发酚占总酚 1/3 甚至 1/2 以上,且亲水性更强,不易萃取,是酚萃取的关键。常用萃取剂中,二异丙基醚对难挥发酚萃取率比甲基异丁基甲酮低,但甲基异丁基甲酮沸点较高,回收能耗略高,萃取剂选择要根据废水中难挥发酚含量进行技术经济分析。

煤化工含酚废水如煤固定床气化、煤热解等废水酚含量较高(总酚多在 5 000 mg/L 以上),具有较好的回收经济性。若废水中酚含量不高,总酚低于 2 000 mg/L 一般不具有回收经济性,可根据现场条件对废水进行稀释,再进入二级生化处理装置。

2) 生化处理

通过生物化学处理,去除大部分有机污染物及氨氮类物质^[7]。常用于煤化工废水的主生化处理工艺有序批式(SBR)活性污泥法、A/O、A/A/O 和膜生物反应器(MBR)、EC 厌氧+生物增浓工艺等。

① SBR 工艺多用于气流床等水质较好的煤化工领域。由于进水 COD、氨氮值均较低,多数情况下 SBR 工艺出水 COD、氨氮值分别低于 150、30 mg/L,但处理效果不稳定^[8]。SBR 针对一般煤化工工艺产生的高浓度有机废水没有处理优势,其优点是可根据水质特点灵活调节,缺点是池容利用率低、操作复杂,目前义马气化长、中煤榆林 MTO 项目采用该技术。

② A/O 工艺成熟,在煤化工高浓度有机废水处理中应用较为广泛。为增强高浓度有机废水的处理

效果,目前的生化工艺常围绕 A/O 工艺改进或耦合,如多级 A/O、A/A/O、厌氧+多级好氧、A/O+MBR 等工艺。A/A/O 工艺流程较为复杂,在云南某煤化工项目废水处理实际运行中发现其对高浓有毒有机废水的耐受性和处理效能较低,出水难以达标^[9]。A/O+MBR 也面临同样问题,受进水负荷的影响很大。“厌氧+多级好氧”工艺是目前高浓度有机废水处理的常用工艺流程。通过厌氧将大分子有机物进行部分降解,改变分子结构,提高废水的可生化性;前段好氧工艺在高生物量作用下,降解废水中的酚类化合物等抑制性污染物;后段好氧工艺继续降解有机物,整个过程分阶段去除有机物、脱氮。

③ EC(外循环)厌氧系统由 EC 厌氧塔和厌氧沉淀池组成,其特点是外循环增强了反应器内生化污泥与废水的混合,通过投加甲醇完成厌氧共代谢,改善废水水质。EC(外循环)厌氧系统后接生物增浓系统,该系统通过向活性污泥系统中投加粉末活性炭,提高污泥浓度,以提高系统抗冲击性、抗毒能力,污泥浓度可达 5 000~6 000 mg/L,在低溶解氧(0.3~0.5 mg/L)条件下对酚类等难降解有机物具有较好的适应性。EC 厌氧+生物增浓工艺优点是生化停留时间短,抗冲击能力强,其缺点是生物增浓需增加无机药剂,增加了运行投入及后续膜系统负荷,中煤图克化肥厂和哈尔滨气化厂采用该工艺。

厌氧工艺虽降解有机物效能较低,但厌氧工艺对大分子有机物进行酸化和部分降解,改变有机物分子结构,使废水可生化性得到改善。生化处理工艺是一个复杂的系统工程,应特别注意前段物化预处理过程尽量减少污染物浓度,重视入水的水量、水质,避免系统冲击。

3) 深度处理

煤化工生化出水的 COD 在 200~500 mg/L,不能达标排放,也不满足循环补充水质要求,深度处理主要解决生化难以降解的有机物,进一步提高出水的水质包括 COD、色度、悬浮物等。深度处理目前应用的主体工艺是高级氧化和吸附。

① 高级氧化工艺。高级氧化工艺所依据的核心是在氧化过程实施中原位产生了具有强氧化性的羟基自由基^[10],包括芬顿氧化、电催化氧化和臭氧氧化技术。

芬顿试剂由硫酸亚铁和过氧化氢构成,两者反应生成的·OH 氧化分解难降解有机物。但芬顿处理中溶液受 pH 值的严格限制(pH=2~4),投加的 Fe²⁺会产生大量铁泥积累造成环境的二次污染等,且对氨氮的去除效果不好。对于大型煤化工废水要

求做到零排放,反复 pH 调节增加了废水盐含量,增加了膜浓缩以及蒸发结晶的负荷。

电催化氧化有 2 种降解有机物途径,一是阳极直接降解有机物,二是通过产生强氧化剂·OH 和 HClO 来间接氧化有机物,且能够同时去除有机物和氨氮,因此对废水电催化氧化有较多研究。电催化氧化的效果受废水中有机物浓度、阳极材料性能、Cl⁻及 SO₄²⁻浓度影响。废水中 Cl⁻浓度的增加有助于提高 COD 去除率,但同时会伴生氯代有机物等有毒副产物。总体来说,电催化氧化操作简单,但能耗较高、电极寿命低、价格较为昂贵,且会产生毒副产物。

臭氧氧化技术通常在多相催化剂的作用下,促进水中污染物的化学结构发生变化,将难降解的大分子有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质。常用的催化剂有金属氧化物(MnO₂、Fe_xO_y、CeO₂、TiO₂、γ-Al₂O₃)、负载型催化剂(MnO_x/MCM-41、TiO₂/Al₂O₃、CeO_x/AC,纳米-TiO₂/沸石分子筛)、分子筛和活性炭催化剂等^[11]。目前对催化臭氧氧化的研究集中在反应机理和催化剂研制领域。庄海峰^[12]针对煤制气废水生化尾水进行了催化臭氧氧化研究,确定了臭氧催化氧化过程中臭氧和催化剂投加量等关键参数,对来水的温度和 pH 不需要预调节,具有较强的实用性。利用气相色谱-质谱联用分析手段,对臭氧催化氧化进水与出水进行有机物分析对比,发现臭氧催化氧化出水中主要是杂环化合物和多环芳烃,其他有毒难降解的有机物能够被臭氧大量氧化降解,对于喹啉、吡啶等典型的含氮杂环化合物,氧化效果并不理想,这也导致了出水总氮指标不理想。臭氧催化氧化法较高的运行成本和较差氨氮去除率等缺点,制约着该技术的推广。臭氧催化氧化+生化组合处理技术通过氧化改善废水对活性污泥的抑制作用^[13],然后通过生化继续降解有机物,降低成本。

综上所述,臭氧催化氧化效果稳定,氧化能力强,无二次污染,适用于煤化工废水深度处理,但催化剂效果只比纯臭氧氧化提高 20 个百分点左右,反应器也需进一步优化设计以提高气液固三相的传质及反应。

② 吸附工艺。吸附法是利用多孔性吸附材料,吸附废水中污染物质的处理方法通常包括 3 个单元过程,首先是废水与吸附材料混合实现污染物的吸附,其次是吸附有污染物的吸附材料与废水分离,最后是吸附材料的再生。吸附材料应具有小孔径、多孔隙、大比表面等特点。常用的吸附剂有活性炭、大孔树脂、粉煤灰、活性焦煤灰渣等^[14]。最常用的吸

附材料为活性炭,活性炭经过特殊处理,形成多孔结构,表面积巨大,拥有很强的物理吸附和化学吸附性能,因此活性炭对于除浊、除色效果非常好,但吨水处理价格在2500元甚至以上,使其工程应用受到限制。最经济的吸附剂是粉煤灰,金文杰等^[15]发现,向废水中同时投加聚合氯化铝、聚丙烯酰胺和粉煤灰0.4 g/L、4 mg/L、0.9 g/L,混合均匀并沉淀25~30 min, COD由158 mg/L降至41 mg/L,色度降低了50倍。但粉煤灰作为吸附材料用量大,且难以像活性炭一样稳定保证处理效果,且会产生粉煤灰污泥和灰水,易造成二次污染,限制了其工业应用。吸附剂对去除COD、色度和浊度效果明显,但不能独立处理原水甚至是二级生化出水中的高浓度难降解有机物。在深度处理领域,高级氧化耦合活性炭工艺或活性炭耦合三级生化处理可能会高效去除杂环类等难降解有机物,使出水达到国家标准或满足后续废水回用处理的进水要求。

2 煤化工废水特征性有机污染物降解机制

无论是生化还是氧化过程,大分子有机物均呈链式降解历程,会产生各种中间产物,中间产物继续反应,又可诱发后面的链式反应,直至全部转化为CO₂和H₂O等。

2.1 酚类物质降解机制

酚类物质是原生质毒物,毒性较大,是煤焦化、煤热解、煤固定床气化所产废水的主要污染物之一,其中主要为苯酚及其同系物、苯二酚及其同系物等。酚类物质经物理方法回收后,主要通过细菌生化作用降解。

1) 苯酚降解机理

苯酚是煤化工废水含量最多的酚类物质,因此对细菌降解苯酚的机理研究较为成熟,普遍认可细菌对苯酚的降解首先是苯酚羟化转化成邻苯二酚,根据不同细菌酚降解酶的作用,分2种降解途径:一种是间位裂解途径,邻苯二酚在C230酶的催化与活化作用下开环裂解,生成2-羟基粘糠酸半醛,并进一步被降解生成乙酸和丙酮酸,进入糖代谢途径而降解;另一种是邻位裂解,邻苯二酚在C120酶的作用下开环裂解产生乙酸、内酯和琥珀酸等无色中间产物^[16-17]。

2) 甲基苯酚降解机理

甲基苯酚是剧毒性物质,且抗菌作用明显强于苯酚。甲基在苯环上位置的不同,会产生2种不同的代谢途径:环氧化或甲基氧化^[18-19],无论是对位烷基还是间位烷基取代酚,都是酚羟化酶在羟化作

用之后在间位裂解酶的作用下实现开环,转化为中间产物^[20]。

3) 苯二酚降解机理

苯二酚是苯环上2个H被取代为羟基,是一种强还原剂,有毒。不同降解菌对苯二酚的降解途径不同,*Azotobacter vinelandi*将间苯二酚转化为联苯三酚,然后通过裂解酶(联苯三酚1,2-双加氧酶)将苯环裂解;而*Pseudomonas putida*则是将间苯二酚转化为苯三酚,然后通过羟化酶对苯环进行不同部位的羟化作用,被2,3,5-三加氧酶和偏苯三酚1,2-双加氧酶裂解开环^[21-22]。

2.2 苯系物的降解机制

1) 苯系物好氧降解机理

同烷烃相比,芳香烃类化合物的苯环结构使其稳定得多,但苯系物可以被生物降解,在好氧条件下,假单胞菌、分枝杆菌、节杆菌等微生物可以氧化苯系物,其中假单胞菌微生物对苯系物降解效果最为显著。苯的好氧降解过程为首先在单加氧酶的作用下,苯环引入2个羟基,生成顺式二氢二羟化合物,该化合物发生脱氢-氧化反应得到儿茶酚。儿茶酚经双加氧酶催化作用,在环的2个碳原子上各引入1个氧原子,通过正位裂解、偏位裂解2种不同路径产生分裂,形成相应的有机酸。正位裂解生成的粘康酸经环化异构酶催化作用形成粘康内酯,并异构为烯醇化内酯,然后在水解酶作用下形成3-氧己二酸,进一步在CoA转移酶作用下,3-氧己二酸被激活分裂为琥珀酸和乙酰CoA。偏位裂解过程中苯在双加氧酶催化下,形成2-羟基粘康酸,通过脱氢酶的催化脱羧形成2-羟基-2,4-戊二烯酸,然后在水解酶作用下去除甲酸形成2-羟基-2,4-戊二烯酸,进一步在水合酶作用下,形成4-羟基2-氧戊酸,并在醛缩酶作用下,形成丙酮酸和乙醛。最后进入三羧酸循环,并最终降解为二氧化碳和水^[23]。

2) 苯系物厌氧降解机理

苯系物的降解关键是开环,在好氧条件下,氧将苯环破坏,并进一步氧化,最终转化为CO₂和H₂O。但苯系物厌氧降解过程比好氧条件下降解复杂。学者对苯系物在厌氧条件下降解的中间产物与降解机理进行了大量研究^[24-25],已发现了一些厌氧条件下苯降解的中间产物,但苯的降解途径还未明确,其厌氧降解的具体机理仍不清楚。1987年,Grbi'c-Gali'c和Vogel首次发现厌氧条件下,苯在产甲烷菌降解过程中会产生苯酚、环己酮、丙酸^[26],提出了苯的降解途径:苯羟基化生产苯酚,苯酚发生还原反应生产环己酮。Grbi'c-Gali'c和Vogel通过用O¹⁸标

记的水进行试验,进一步研究发现,羟基化氧原子的来源是水中氧。Wiener等^[27]于1998年通过同位素标记法研究发现,苯在厌氧降解过程中产生了苯酚、乙酸和丙酸。也有研究认为苯首先进行羧基化^[28],然后苯酚发生羧基化形成4-羟基苯甲酸,接着羟基被还原形成苯甲酸。Phelps等^[29]对苯环上的H进行同位素标记,研究发现产物里有被标记的苯甲酸。对乙酸羧基上的碳进行 C^{13} 标记,投入到苯中,反应后苯甲酸羧基碳没有发现 C^{13} ,说明苯发生羧基化反应的碳来源于苯。

由于降解生物的多样性,导致不同学者发现了不同的苯降解中间产物及降解途径。而大部分学者在苯的降解研究过程中发现了苯酚和苯甲酸,所以认为苯酚和苯甲酸是苯在厌氧降解过程中的重要中间产物^[29]。苯甲酸的厌氧降解途径主要是以加氢还原为主,同样与降解生物的种类有很大关系。

2.3 链烷烃的降解机制

长链烷烃也是煤化工废水中主要的难降解有机物之一,自然界存在大量微生物种群能降解烃类有机物,且是好氧降解过程,因此,煤化工废水的长链烷烃主要通过生物作用降解。其中中长链烃($C_{10} \sim C_{24}$)的降解比短链烃($<C_{10}$)容易, C_{24} 以上的长链烷烃由于分子量太大而不易降解,小于 C_{10} 的链烃由于具有较强的溶解性,除甲烷外大部分通过共代谢作用进行降解。长链烷烃生物降解过程主要有4种氧化方式:单末端氧化、双末端氧化、次末端氧化和直接脱氢^[30]。

1) 单末端氧化(terminal oxidation)

在加氧酶的作用下,微生物氧化直链烷烃末端的碳原子,反应生成对应的伯醇,并进一步氧化为相应的醛和脂肪酸。然后脂肪酸再按 β -氧化方式氧化分解,即形成乙酰CoA后进入中央代谢途径。碳链的长度由 C_n 变为 C_{n-2} ,反应重复进行,直至烃类完全氧化。整个过程是好氧过程,需要分子氧存在。加氧酶有单加氧酶和双加氧酶2种类型。

2) 双末端氧化(diterminal oxidation)

Morgan等^[31]研究发现一端氧化受阻,另一端氧化(ω -氧化)还可以进行,即发生双末端氧化。链烷烃氧化可以在2端同时发生,氧化产物为二羧酸。

3) 次末端氧化(subterminaloxidation)

在加氧酶的作用下,氧结合到烷烃末端的第2个碳,形成仲醇,即次末端氧化,仲醇再进一步被氧化为相应的酮和酯,然后进一步分解。

4) 直接脱氢

除了好氧环境,在厌氧条件下烷烃可以直接脱

氢,在脱氢酶的作用下将烷烃末端的氢去除,由烷烃变为烯烃,受氢体为 NO_3^- ,进一步转变为仲醇、醛和酸。

2.4 多环芳烃的降解机制

多环芳烃是一种具有致癌、致畸、致突变作用的全球性污染物,具有疏水性,生物难降解,在环境中逐渐积累。多环芳烃的降解难易与其在水中的溶解度、环数目、取代基种类、取代基位置、取代基数目有关。通常2环、3环多环芳烃容易被微生物降解,4环以上很难降解,并具有一定的抗生物降解性,4环、5环以上的多环芳烃降解要依赖共代谢和类似物。

萘是最简单的多环芳烃,其降解过程是由双加氧酶催化降解,生成顺-萘二氢二醇,然后脱氢形成1,2-二羟基萘,然后进行环氧化裂解,去除侧链,形成水杨酸,进一步转化成儿茶酚或龙胆酸后开环降解。

三环的多环芳烃降解过程是首先在双加氧酶催化作用下产生顺-二氢二醇,脱氢形成对应的二醇,然后环氧化裂解,去除侧链,形成少一个环的二醇,进一步转化为儿茶酚或龙胆酸,然后进一步彻底降解。

2.5 杂环化合物的降解机制

对比研究煤焦化废水原水和生化处理出水水质,吡啶、喹啉、联苯及萘等杂环化合物与多环芳烃的降解效率较低,原水中该类污染物约占焦化废水中有机组分的40%,生化处理出水仍占总有机组分的20%左右^[32],无法满足排放要求。

含氮杂环化合物中喹啉、吡啶、吡咯等通过厌氧降解得到较大程度脱除,但在好氧过程的降解效果较低^[33]。废水中含氮杂环污染物的生化降解机理为反硝化菌利用有机物作为电子供体,硝态氮中的氧作为电子受体开展代谢活动,其反硝化速率与基质碳源分子的大小和电子性质有关。吡啶作为单环化合物,其三维空间结构、电荷特性与其他杂环化合物有较大区别,较其他杂环化合物,吡啶更易接近生物酶的活性中心,因此具有较高的降解速率。吡啶可经过2种形式发生环裂:一种是直接在C—N键处产生断裂,然后经脱氨作用生成戊二酸,或在链中间断裂生成甲酰胺和半丁二醛;另一种环裂途径是先羟基化生成单羟基或二羟基吡啶,然后再进一步降解。吡咯在反应活性最大的C-2发生羟基化反应,然后发生与吡啶类似的开环过程^[34]。吡咯环上的电荷密度明显高于喹啉环,吡咯更易发生亲电反应,因此吡咯的降解速率高于喹啉。对于有甲基的

含氮杂环,由于甲基增加,其环上电子云密度降低,同时存在空间位阻效应,因此2-甲基喹啉生物降解速率低于喹啉^[35]。

3 结语与建议

1) 煤化工废水属于高浓度难降解有机废水,应特别注意预处理工段,保证氨氮、酚类物质的处理效果,重视生化入水的水量、水质,避免对生化系统冲击。生化处理工段充分考虑厌氧工艺对水质改善的重要作用。深度处理应特别重视技术的实用性,避免增加毒副产物以及盐分等二次污染。

2) 目前对特征性有机污染物降解机制、降解中间产物的解析研究较多,已取得了一定成果,但对中间产物毒性研究以及不同降解路径反应控制方面研究较少。有些降解中间产物与母体相比,毒性更强,更难降解,而对降解路径控制研究有助于寻找最有利的反应条件。如何对有毒难降解的中间产物进行优势菌群的培养,强化或加速有机物降解过程,或对于有不同降解途径的有机物,通过过程控制,以利于较易降解途径的进行。

3) 开展煤化工废水特征难降解污染物降解中间产物解析、毒性对比研究、不同降解路径的优化控制研究,是煤化工废水开展强化处理工作的基础,可为煤化工废水有机物降解工艺的设计、监控以及微生物的定向筛选提供新的理论依据,具有重要的理论意义和实践意义。

参考文献(References):

[1] LI H Q, HAN H J, DU M A, et al. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (7): 4667-4673.

[2] 解为强. 浅议煤化工废水的再生利用[J]. *科技传播*, 2010 (17): 123.

XIE Weiqiang. Discussion on the recycling of coal chemical wastewater [J]. *Technology Communication*, 2010(17): 123.

[3] 贾永强, 李伟, 王丽梅, 等. 新型组合工艺对高浓度煤气化废水处理试验研究[J]. *工业水处理*, 2013, 33(11): 64-67.

JIA Yongqiang, LI Wei, WANG Limei, et al. Experimental research on the treatment of high-concentration coal-gasification wastewater by a new combined process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(11): 64-67.

[4] 马承愚, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

MA Chengyu, PENG Yingli. *Treatment and control of high concentration refractory organic wastewater* [M]. Beijing: Chemical Technology Publishers, 2010

[5] 秦江艳, 刘耀明, 曹文晋, 等. 碎煤加压气化酚氨回收技术工艺

探讨[J]. *能源化工*, 2015, 36(6): 14-19.

QIN Jiangyan, LIU Yaoming, CAO Wenjin, et al. Study on phenol ammonia extraction technology of the crushed coal pressurized gasification [J]. *Energy Chemical Industry*, 2015, 36(6): 14-19.

[6] 钱宇, 盖恒军, 江燕斌, 等. 单塔加压汽提处理煤气化废水的方法及其装置; 200610036072.7 [P]. 2009-05-06.

[7] 于海, 孙继涛, 唐峰. 新型煤化工废水处理技术研究进展[J]. *工业用水与废水*, 2014, 45(3): 1-5.

YU Hai, SUN Jitao, TANG Feng. Research progress of technology for treatment of wastewater from new type coal chemical industry [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2014, 45(3): 1-5.

[8] 药宝宝, 高莺. 改良 SBR 工艺处理德士古煤气化废水[J]. *能源环境保护*, 2009, 23(6): 4-7.

YAO Baobao, GAO Ying. Texaco coal gasification wastewater treatment with modified SBR process [J]. *Energy Environmental Protection*, 2009, 23(6): 4-7.

[9] 吴限. 煤化工废水处理技术面临的问题与技术优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.

WU Xian. Research on problems facing and technology optimization of coal chemical industry wastewater treatment technology [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

[10] 王伟, 韩洪军, 张静, 等. 煤制气废水处理技术研究进展[J]. *化工进展*, 2013, 32(3): 681-686.

WANG Wei, HAN Hongjun, ZHANG Jing, et al. Progress in treatment technologies of coal gasification wastewater [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(3): 681-686.

[11] 赵俊娜. 非均相催化臭氧氧化处理难降解有机废水试验研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.

ZHAO Junna. Heterogeneous catalytic ozonation treatment of refractory organic wastewater [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015.

[12] 庄海峰. 催化臭氧氧化-生物组合工艺深度处理煤制气废水效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.

ZHUANG Haifeng. Research on efficiency of advanced treatment of coal gasification wastewater by catalytic ozonation integrated with biological process. [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.

[13] 张卢娇, 杜崇, 赵悦. 煤化工废水处理工艺研究现状及发展前景[J]. *水利科学与寒区工程*, 2018, 1(9): 22-26.

ZHANG Lujiao, DU Chong, ZHAO Yue. Research status and development prospect of coal chemical wastewater treatment process [J]. *Hydro Science and Cold Zone Engineering*, 2018, 1(9): 22-26.

[14] SUN W L, QU Y Z, YU Q, et al. Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/3): 595-601.

[15] 金文杰, 左宇, 于群. 混凝吸附法深度处理焦化废水[J]. *环境工程*, 2009, 27(1): 3-4.

JIN Wenjie, ZUO Yu, YU Qun. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation-adsorption method [J]. *Environmental Engineering*, 2009, 27(1): 3-4.

[16] VINOD A V, REDDY G V. Simulation of biodegradation process of phenolic wastewater at higher concentrations in a fluidized-bed

- bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 24(1): 1-10.
- [17] SEVILLANO X, ISASI J R, PENAS F J. Feasibility study of degradation of phenol in a fluidized bed bioreactor with a cyclodextrin polymer as biofilm carrier[J]. *Biodegradation*, 2008, 19(4): 589-597.
- [18] TUAN N N, HSIEH H C, LIN Y W, et al. Analysis of bacterial degradation pathways for long-chain alkylphenols involving phenol hydroxylase, alkylphenol monooxygenase and catechol dioxygenase genes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4232-4240.
- [19] TAKEO M, NISHIMURA M, TAKAHASHI H, et al. Purification and characterization of alkylcatechol 2,3-dioxygenase from butyl phenol degradation pathway of *Pseudomonas putida* MT4[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 104(4): 309-314.
- [20] JEONG J J, KIM J H, KIM C K, et al. 3- and 4-alkylphenol degradation pathway in *Pseudomonas* sp. strain KL28: Genetic organization of the *lap* gene cluster and substrate specificities of phenol hydroxylase and catechol 2,3-dioxygenase[J]. *Microbiology*, 2003, 149(11): 3265-3277.
- [21] CHAPMAN P J, RIBBONS D W. Metabolism of resorcinolic compounds by bacteria: Alternative pathways for resorcinol catabolism in *Pseudomonas putida*[J]. *Journal of Bacteriology*, 1976, 125(3): 985-998.
- [22] HUANG Y, ZHAO K X, SHEN H, et al. Genetic characterization of the resorcinol catabolic pathway in *Corynebacterium glutamicum*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(11): 7238-7245.
- [23] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
DAI Shugui. *Environmental chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Publishers, 1997.
- [24] GIBSON J, HARWOOD C S. Metabolic diversity in aromatic compound utilization by anaerobic microbes[J]. *Annual Reviews of Microbiology*, 2002, 56: 345-369.
- [25] ZENGLER K, HEIDER J, ROSSELLO-MORA R, et al. Phototrophic utilization of toluene under anoxic conditions by a new strain of *Blautia sulfurivoridis*[J]. *Archives of Microbiology*, 1999, 172: 204-212.
- [26] GRBIĆ G, GALIĆ D, VOGEL T. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53: 254-260.
- [27] WEINER J, LOVLEY D R. Rapid benzene degradation in methanogenic sediments from a petroleum-contaminated aquifer[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64: 1937-1939.
- [28] MATTHEW E, CALDWELL L, JOSEPH M, et al. Detection of phenol and benzoate as intermediates of anaerobic benzene biodegradation under different terminal electron-accepting conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 1216-1220.
- [29] PHELPS C D, ZHANG X, YOUNG L Y. Use of stable isotopes to identify benzoate as a metabolite of benzene degradation in a sulfidogenic consortium[J]. *Environmental Microbiology*, 2001, 3(9): 600-603.
- [30] ATLAS R M, CERNIGLIA C E. Bioremediation of petroleum pollutants: Diversity and environmental aspects of hydrocarbon biodegradation[J]. *BioScience*, 1995, 45: 332-338.
- [31] MORGAN P, WATKINSON R B. Biodegradation of components of petroleum [M]. Springer Netherlands; Kluwer Academic Publishers, 2011: 1-31.
- [32] 李咏梅, 顾国雄, 赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环有机物在 A1-A2-O 系统中的降解特性研究[J]. *环境科学学报*, 2003, 22(1): 34-39.
LI Yongmei, GU Guoxing, ZHAO Jianfu. Study on biodegradation characteristics of several nitrogen heterocyclic compounds in coke plant wastewater in A1-A2-O biofilm system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 22(1): 34-39.
- [33] WANG Z, XU X, GONG Z, et al. Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A²O-MBR system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235: 78-84.
- [34] 许俊强, 郭芳, 全学军, 等. 焦化废水中的杂环化合物及多环芳烃降解的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(7): 973-976.
XU Junqiang, GUO Fang, QUAN Xuejun, et al. Degradation of heterocyclic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in coking wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(7): 973-976.
- [35] 李咏梅, 顾国雄, 赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理[J]. *同济大学学报*, 2001, 29(6): 720-723.
LI Yongmei, GU Guoxing, ZHAO Jianfu. Study on anoxic biodegradation mechanism of several nitrogen heterocyclic compounds in coal coking wastewater[J]. *Journal of Tongji University*, 2001, 29(6): 720-723.