

煤化工中焦化废水的污染、控制原理与技术应用*

韦朝海**

(华南理工大学环境科学与工程学院,工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,
污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室,广州,510006)

摘要 煤化工废水成分复杂,毒性大,以焦化废水最具代表性,研究废水中典型污染物的控制原理很有必要.从煤制气、煤制焦、煤制油及煤制甲醇4个方面介绍了煤化工过程在能源与经济方面的地位与特点,分析了煤化工过程水污染特征与水污染控制的共性问题,对水质结构的描述及其变化过程的理解是水处理工艺选择的科学基础.固相微萃取(SPME)与GC-MS结合的分析手段能够快速、准确地获得废水水质的化学结构特征及浓度水平的信息,基于元素分析可以获知典型污染物的转化与归趋;结合废水组成、反应、降解与转移的定量考察,可以深入了解废水的生成机制及其处理过程的变化;根据污染物特征选择有效的化学原理如吸附与催化氧化的结合,根据惰性污染物的存在选择生物电化学催化分解,基于协同降解或共基质降解,培养功能微生物,构建基因工程菌,开发功能微生物的应用技术.上述可归纳为根据不同污染物的性质提出相适应的去除原理,系统考虑废水的成分特征、化学转化、生物转化以及相互协调优化,追求更高水平上实现污染物转化与降解的技术目标.最后,根据煤化工焦化废水处理目前暴露的缺陷,提出了未来需要加强研究的若干关键问题.

关键词 煤化工废水, 典型污染物, 生成机制, 控制原理, 技术应用.

1 煤化工过程

我国煤储量占世界总储量的36%,占我国能源总量的70%以上,目前我国煤化工行业约占国民经济总量的16%.因此,在我国,煤化工是燃料化工的主导.煤化工主要包括煤制气、煤制油、煤制焦以及煤制醇醚和煤制烯烃等新型方向.

(1)煤制气:以煤为原料加工制得的含有可燃组分气体的过程.煤气化得到的是水煤气、半水煤气、空气煤气,这些煤气的发热值较低,故又统称为低热值煤气;煤干馏法中焦化得到的气体称为焦炉煤气,属于中热值煤气,可供城市作民用燃料;煤气中的CO和H₂是重要的化工原料,可用于合成氨、合成甲醇等.预计到2015年,我国将形成每年200亿立方米的煤制天然气产能,将占天然气消费量的10%左右,煤制合成天然气(SNG)正在成为我国煤化工的新热点.煤气化废水的来源以剩余氨水为主,同时含有产品加工过程中产生的酚水、粗苯冷却水、低温甲醇废水以及地坪冲洗水等.煤气化废水是含芳香族化合物和杂环化合物的典型废水,含有的主要有机物有苯酚、喹啉、苯类、吡啶、吡啶、吡啶、萘、苯并[a]芘、二噁英等,相当多污染物表现为POPs的特征,属于有毒难降解有机物^[1].

(2)煤制焦:指烟煤在隔绝空气的条件下加热到950℃—1050℃,经过干燥、热解、熔融、粘结、固化、收缩等阶段最终制成焦炭.焦炭主要用于高炉炼铁和用于铜、铅、锌、钛、锑、汞等有色金属的鼓风炉冶炼,起还原剂、发热剂和料柱骨架作用.焦炭属于二次能源,是重要的固体燃料,钢铁工业重要的基础原材料.我国一直是世界焦炭第一生产大国、消费大国和出口大国.由焦化所得煤焦油中制取的萘、蒽等稠环化合物是有机化工的重要原料.当前,世界上从煤焦油中分离出来的化工产品约有200余种,主要用于制防腐剂、塑料助剂、染料、溶剂、香料及橡胶助剂等.2005年,我国炼焦生产过程中外排COD总量约12.5万吨,占全国工业废水COD排放总量的2.5%左右;氨氮排放量约1.9万吨,占全国工业废水氨氮排放总量的4.6%左右;外排石油类污染物约2065.5吨,占全国工业石油类污染物排放总量的8.5%

2012年2月20日收稿.

* 国家自然科学基金重点项目(21037001);“十一五”国家科技支撑计划重点项目(008BAC32B06-1);国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z319);华南理工大学中央高校基本科研业务经费(2011ZP0006)资助.

** 通讯联系人, TEL: 020-39380502; E-mail: cechwei@scut.edu.cn

左右. 同期, 炼焦行业还排放颗粒物约 44.5 万吨、苯可溶物约 4 万吨、苯并芘约 1602 吨、酚类约 2.4 万吨、氰化物约 707 吨(以上数据源自中国网, 2007 中国能源发展报告).

(3) 煤制油: 由煤炭气化生产合成气、再经费-托合成生产合成油称之为煤炭间接液化技术. 目前, 我国石油开采远远满足不了对石油高速增长的需求, 造成对进口原油和石油产品的过度依赖. 煤制油技术有助于缓解我国对进口原油和石油产品的过度依赖, 从而提高能源安全. 据统计, 2010 年, 我国用煤炭生产的油品达到 1000 万吨以上. 在国家发改委《煤化工产业中长期发展规划》中, 到 2020 年煤制油的发展规模将达到每年 3000 万吨.

(4) 煤制甲醇: 以煤为原料生产甲醇. 煤炭、天然气、焦炉气三者均可作为甲醇生产的原料, 且以煤炭为主, 这种结构符合我国油气资源不足、煤炭资源相对丰富的国情. 我国目前每年焦炉煤气的产量是 800 亿立方米, 如都制成甲醇其规模可达每年 4000 万吨.

2 煤化工过程的水污染

燃料化工行业造成的水污染相当严重, 因此, 大部分发达国家因环境问题将这个产业转移到发展中国家. 我国煤炭储量大, 煤化工行业的环境问题最严重, 废水污染首当其冲. 首先, 废水排放量大, 2009 年排放废水超过 8 亿吨; 其次, 废水成分复杂. 目前, 废水中检测到的有机物质包括: 苯酚、烷基苯酚、喹啉、异喹啉、苯、烷基苯、吡啶、烷基吡啶、苯胺、烷基苯胺、烷基萘、萘、烷基喹啉、联苯、烷基联苯、菲、蒽、吡啶、烷基咪唑、咪唑、烷基菲(蒽)、烷基萘并噻吩、芘、苯萘并咪唑、烷基芘、对联三苯、苯并菲(蒽)、苯并吡啶、烷基苯并菲(蒽)、吡啶、苯并芘、烷基吡啶、烷基咪唑、苯并噻吩、烷基噻吩、苯并咪唑、萘、噻吩、芴、烯炔、烷烃等^[2]. 特别地, 还有多种持久性有机污染物, 有多氯联苯(PCBs)、单环苯烃(MAHs)、多环芳烃(PAHs)、多氯代二噁英(PCDDs), 相当多组分表现出环境荷尔蒙(EDCs)的特征. 大量的研究工作已经证明了燃料化工行业废水中污染物种类的多样性, 上述 4 个核心燃料化工过程存在上下游的生产关系, 所产生的废水水质接近, 主要表现为除了含有氨氮、氰化物、硫化物、硫氰化物、氟化物等无机污染物外, 还含有酚类化合物、油、胺、萘、吡啶、喹啉、蒽等含氮、氧、硫杂环化合物及多环芳香族化合物(PAHs). 据德国的媒体报导, 焦化废水中复杂组分有机污染物的种类超过万种, 由于检测手段和人们认识方面的局限性, 还有近一半的新物种未能命名, 某些成分对环境的潜在影响尚未被解析. 在已知的污染物当中, 一些典型污染物(剂量低、毒性大)的生成机制与控制原理尚不明朗, 污染控制过程与环境转移过程的机制还需要通过加强基础研究来阐明.

煤化工焦化废水中检出的二噁英^[3-4]来源于高温条件下氯离子参加的催化反应, 存在浓度很低, 属于痕量污染物; 多环芳烃(PAHs)则广泛分布于焦化废水中, 萘、菲、芘、苯并[a]芘是典型代表^[5-6]; 卤代烃类的存在也很广泛, 除了含氯卤代烃外^[7-8], 还有检出含氟和含溴的卤代烃^[9], 高温催化是主要诱因. 这些典型污染物在环境中持续时间长, 浓度低, 毒性大, 成为水污染控制中的一个难点, 也构成了对生态环境及人类健康的严重威胁.

根据多年的研究与考察, 认为煤化工废水的基本污染特征可归纳为: 污染物浓度高, 组成复杂, 存在有机污染物与无机污染物共存的复合污染; 废水呈碱性, 含色度成分与油分, 其 BOD/COD 值 < 0.3, 富氮缺磷, 生物利用的营养失衡, 还存在毒性抑制与惰性抑制, 可生化性差, 难以厌氧降解; 毒性污染物占 COD 比例高, 其中含有多环芳烃、杂环芳烃、卤代烃与二噁英等 POPs, 含氮(氨、氰化物、硫氰化物)与含硫的毒性无机物普遍存在, 含量挥发性组分; 表征水质结构的废水中分子间作用力与分子内的化学键能处于热力学不稳定的高能量状态. 因此, 该废水的处理表现出如下的共性: 由于成分复杂与反应活性低导致处理工艺水力停留时间很长; 由于水质波动大以及营养成分的失衡导致国控指标难以稳定达标; 高能量状态的废水其处理工程的建设与运行费用高于其它工业有机废水; 达标排放尾水中残余的微污染物继续构成对受纳水体的环境风险, 挥发性有机物对大气环境与人体健康亦造成影响, 污泥的处理与处置尚缺乏安全有效的技术.

目前, 对于煤化工焦化废水水质特征的认识不足, 对污染物转化过程及生物降解过程产生的抑制缺乏深入理解, 导致污染控制工艺的选择带有盲目性. 因此, 煤化工焦化废水污染物的安全转化与控制一直是工业废水处理领域中的一个世界性难题.

3 焦化废水的生成机制与处理过程变化

3.1 废水水质特征与分析

焦化废水污染成分复杂,污染物浓度变化范围大.以常规的污染物性质和污染物成分进行分类不能全面地反映水质结构特征,也不能为处理工艺的选择提供科学依据.废水中酚类及氨氮含量高,经过适当的预处理后可以通过生物法降解,而作为典型污染物的二噁英、多环芳烃、卤代烃等污染物虽然含量低,但其毒性极大、存在生态的巨大风险,且在废水处理过程中对微生物的生长表现出抑制作用.围绕上述问题,Chen Chiu-Yang^[10]通过研究高浓度工业废水中微生物的好氧呼吸速率和难降解污染物在废水处理单元中的分布,综合分析了废水的可生化性. BOD/COD 值一定程度上反映了废水的生物可降解性,但由于受菌种种类、环境因素的控制及有毒物质含量等因素的影响,这个指标缺乏全面性.现有的废水采样技术属于瞬时采样方法,无疑会造成非检测时段污染物信息的遗漏,显然不适合污染物浓度波动大的对象.如进行全时段的连续累积多次采样,则工作量大,效率低,可行性差.

固相微萃取(SPME)是1990年由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授^[11]工作小组提出的一种采样和样品制备方法.SPME 集采样、萃取、浓缩、进样于一体,是一种简单方便、省时省力、不需溶剂的新型绿色环保样品前处理技术^[12-13].因此,针对焦化废水复杂体系,有必要建立以 SPME 先进样品前处理技术为基础的现场快速采样分析技术,以及能够准确反映废水中有毒污染物时间权重平均浓度的原位被动采样技术,从而快速、准确地得到反映煤化工废水水质的化学结构特征及浓度水平等信息.

3.2 典型污染物的形成与分类

煤化工过程中存在碳、氢、氧、氮、硫、氯等元素,在干馏过程中转变成各种氧、氮、硫的有机和无机化合物,使煤中的水分及蒸汽的冷凝液中含有多种有毒有害污染物.除含有常规污染物组分外,作为典型污染物的二噁英、多环芳烃、卤代烃在煤化工焦化废水中被不同程度检出,其形成机制急需明确.因生产原料中含有各种卤素元素,因而具有生成卤代烃及其衍生物的趋势,如含氟有机物成为可能的物种,推测的依据是废水中含有 $200\text{--}300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氟化物.焦化工业产生的废水中含有重金属污染物如汞、砷、镉、铅、六价铬,属于典型的无机污染物.不同工业过程、不同生产规模与不同地域的煤化工生产产生的废水,二噁英、多环芳烃、卤代烃等典型有机污染物与汞、砷、镉等典型无机污染物的存在与分布尚未清楚,环境风险性客观存在.

3.3 污染控制过程的化学变化

(1) 水质及其调控

焦化废水是一种量大面广、成分复杂、有毒/难降解的典型工业有机废水.基于目前的水平,采用 GC/MS 分析技术,系统而全面分析了焦化废水中有机物的构成,发现 15 类 558 种有机物存在于焦化废水中.根据有机物的分子结构、废水中的含量、毒性及环境效应,筛选出了焦化废水中的特征性有机污染物,经物理、生物和化学处理后,大部分有机物被去除,有机物的去除主要发生在生物阶段.除了有机污染物外,无机污染物的大量共存也是焦化废水的一个重要特征.具备一定规模的焦化厂已经陆续上马脱硫制硫酸的工艺实现资源回收,因此产生脱硫废液,其中含有高浓度氰化物、硫氰化物、硫化物等有毒组分,进入集水调节池的未经预处理脱硫废液将对水质造成巨大冲击,对后续生物处理单元构成严重威胁.针对此,选用化学沉淀与 Fenton 氧化相结合的方法,可以降低污染负荷并部分削减毒性.集水调节池因汇合焦化废水原水、已经预处理的脱硫废液、煤气水封水、工艺回流水以及少量的生活污水,由于组分间作用力的变化,表现出水质的结构特性,还表现出强大的缓冲体系的存在.深入分析集水调节池中的水质结构并甄别出对后续工艺产生影响的因素,将成为废水处理是否优化、能否成功的关键.

(2) 降解、转移及其回收

酚类物质是焦化废水的主要污染成分,以检出气液固三相中酚类的物种及其浓度变化来考察废水处理工艺的有效性有利于阐明水处理工程的意义.通过对 4 种烷基酚、7 种氯酚和 2 种硝基酚物质在广东韶关钢铁集团焦化废水处理站中的浓度演变与转移,发现合理设计的流化床组合工艺可以高效去除酚类物质,达到 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内;所有酚类物质在废水处理过程中存在气相转移的现象,转移污染物浓度分布差异显著,取决于废水本底浓度与该物质的化学性质.尽管酚类物质可以被降解,但高浓度带来的溶解氧消耗,表现为水处理能耗的巨大,因此尝试可燃吸附剂分离回收高浓度组分,考察其作为燃料

的热值变化,希望构建将降低负荷与回收潜热作为高浓度有机废水处理的新技术。

(3) 深度处理

深度处理指的是生物处理后废水中残余物理成分与化学成分的进一步消除,包括颗粒、胶体、颜色、菌体、无机物和微量有毒有机物。作为工程的控制指标,了解 COD 的构成很重要,因此,考察悬浮组分、胶体组分及溶解组分对生物出水残余 COD 的贡献,特别是分析还原性无机物对 COD 的贡献,根据所获得的信息选择有效的工艺与进行科学的管理。对废水中痕量毒性有机污染物如 POPs,建议采用仿生富集的方法实现动力学上的可行性。残留在焦化废水尾水中的惰性组分,仍对人体和水生生态环境构成重大的风险。研究发现,采用自主研发的 O_3/UV 催化流化床反应器,可以将焦化废水的各种污染指标降至很低的水平,如 COD 低于 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,苯并芘降到 $20 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内,实现浓度削减与消毒过程的结合,对于保证高水平膜通量的运行很重要,成为水回用的基础工艺。

4 污染控制新原理与应用

4.1 化学转化与电化学技术

(1) 化学转化

由于煤化工焦化废水的复杂性,处理工艺的选择与耦合路线必须立足于对不同水质的分析与判断。针对生物过程难降解的典型污染物需要考虑化学的转化工艺。以惰性有机物分子结构能级计算分析的结果作为依据,研究分子结构响应的氧化与还原技术,建立梯级反应筛选有效的化学过程。从已经发现的废水中典型污染物的分子结构判断,若干高级氧化过程对污染物的降解或分解在热力学上是可行的,问题在于实际生物处理之后的尾水中残存的典型污染物剂量低,如芴、菲、蒽、蒾、氯苯、氯酚与苯并芘等以 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级的含量存在,造成许多化学过程在动力学方面失去优势。因此,针对实际废水处理过程中低剂量典型污染物化学转化的过程,关键问题是在寻求热力学可行性前提下的高效动力学过程的探索。根据这样的观点,面向大量废水中低浓度典型污染物的选择性分离成为首要。基于典型污染物亲脂憎水的特点,分子筛或活性炭纤维(ACF)经疏水改性后,利用纳米尺度效应与增溶效应对二噁英和多环芳烃类物质进行超常吸附,分离富集典型污染物,为这部分污染物的化学反应提供了动力学方面的可行性。分离、还原或氧化的协同作用成为煤化工焦化废水中低剂量典型污染物转化的重要研究思路。

针对经生物处理的煤化工焦化废水中的典型污染物,因为浓度低而不能实现有效的化学反应,所以使其从废水本底中分离并富集于某个固定相中非常重要,此时,吸附技术成为首选^[14]。部分工作证明了活性炭^[15]及仿生吸附剂能够有效分离废水中低剂量组分的有机氯化物,富集倍数超过 1000 倍^[16]。由于吸附作用的非选择性,为了提高基于目标污染物的有效分离,功能吸附材料的开发与分子印迹技术的应用可以实现靶向目标。

超临界流体具有非常优越的理化性质,超临界流体技术已广泛应用于化学分离、合成反应及废水处理领域。在超临界状态下,水是一种良好的反应介质。它的临界点为 $374.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 22.1 MPa ,这时水具有非常独特的性质^[17-18]:扩散系数高,传质速率快;粘度低,混合性能好。超临界水介电系数低,能与有机物及气相如氧气等气体组分完全互溶,使化学反应在同一均相体系下进行,从而反应过程传质阻力小,使部分难以在常规溶剂条件下进行的反应得以实现。持久性污染物(POPs)的超临界水氧化是最具发展前途的环境技术之一。

已有研究表明,金属还原能有效处理卤代物^[19],Yak 等^[20]的研究显示运用金属还原在 523 K 、 10 MPa 下经过 1—8 h 的处理, Aroclor1260 中高氯多氯联苯(PCBs)全部被还原成低氯 PCBs 同类物,进一步处理则低氯 PCBs 同类物基本全部脱氯。研究发现^[21-22],以金属氧化物 ZrO_2 负载金属能有效加快反应速度,提高还原效率。超临界氧化对某些化学性质稳定的化合物,所需要的反应时间依然较长(数小时),为了加快反应速率、缩短反应时间、降低反应温度,使超临界氧化能充分地发挥出自身的优势,有必要寻求恰当的催化剂来提高反应效率。

(2) 电化学技术

电化学强化好氧-厌氧耦合处理废水是在好氧-水解基础上利用电化学手段促进废水组分的降解,包括电化学强化好氧以及电化学强化厌氧两个过程,这两个过程有机地联系在一起,利用电化学微生物

反应器平台,使好氧反应以及厌氧反应分别在阳极池以及阴极池内进行. 阳极电压促使水电解产生氧气 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$), 在阳极池内以氧气作为电子受体, 废水中的有机质作为电子供体在好氧细菌的作用下矿化成 CO_2 以及其它小分子. 另外, 施加的阳极电压还可以作为微生物的能量来源, 通过控制电压大小促进微生物生长代谢. 因此, 可通过微生物-电化学协同作用促使污染物氧化降解. 电化学-水解协同过程包括 3 个方面: 第一, 能够将有机酸还原生成氢气 ($\text{RCOOH} + \text{e}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + 1/2\text{H}_2$), 起到调节溶液 pH 的作用; 第二, 一些具备氧化活性的有机物如卤代烃难以被微生物水解, 但能够在阴极直接还原脱卤, 脱卤后的产物易在水解菌作用下降解; 第三, 阴极电压亦可作为水解菌的能量来源, 不同的施加电压表示供应给细菌生长的热力学能量的不同, 细菌需改变自身呼吸途径, 以最大化利用外加能量. 电化学协同的好氧-水解过程辅以固定化功能性微生物转变分子结构, 通过实验室培养及分子手段研究不同条件反应器载体颗粒的生物多样性, 遴选出优势菌株, 再通过质粒工程技术, 把已知的具有降解功能的基因片段结合到优势菌的细胞内, 使其同时具备耐受及降解高毒有机物的功能, 提高系统对目标污染物的针对性与有效性.

4.2 生物降解与强化技术

4.2.1 生物降解技术

厌氧生物处理技术由于运行能耗低的特点, 在处理高浓度有机废水中有不可比拟的优势. 厌氧过程涉及的微生物有: 发酵性细菌、产氢产乙酸细菌、同型产乙酸菌、利用 H_2 和 CO_2 产甲烷菌 (占 30%)、分解乙酸的产甲烷菌 (占 70%). 颗粒内不同厌氧微生物类群通过紧密而协调地相互作用, 把废水中复杂有机污染物转化为甲烷及 CO_2 . 产甲烷菌在反应器中能自发形成紧密的聚合体, 所以在保持厌氧颗粒形状及活性等方面具有重要作用^[23]. 厌氧过程还能对难降解有机物进行有效降解, 如多氯联苯 (PCBs), 其中高氯代同系物的脱氯反应只有在厌氧条件下才能进行^[24]. 厌氧生物处理具备负荷高、剩余污泥少、营养物需求低等优点, 但也存在初次启动缓慢、反应条件苛刻等缺点, 本课题组研究发现, 甲烷菌等容易被焦化废水中的毒性物质所抑制, 在实际工程应用中很难实现, 甚至 10 d 的水力停留时间也不能实现高浓度焦化废水的厌氧分解. 因此, 甄别抑制因素成为厌氧技术突破的难点.

水解法利用非严格厌氧的兼性微生物对有机物进行初级分解, 兼性水解菌的胞外酶将废水中不溶性的固体物质转化为溶解性物质, 使大分子物质降解为小分子物质, 将难生物降解物质转化为易生物降解的物质, 从而改善废水的可生化性. 对于好氧菌无法处理、产甲烷菌容易受抑制的难降解高分子有机物 (如芳香族化合物和卤代烃等), 水解菌具有更强的适应能力. 没有产甲烷阶段的限速影响, 废水经水解生物处理所需的反应时间一般为 4—18 h, COD 去除率一般在 10%—30%. 经水解法处理后的废水 COD 还比较高, 需要后续好氧生物处理才能使有机物完全氧化.

好氧法用氧分子作为氢的接受体, 有机物的分解比较彻底, 释放的能量多, 故有机物转化速率快, 废水能在较短的停留时间内获得高的 COD 去除率. 好氧法的不足之处在于, 受供氧的限制一般只适用于中、低浓度有机废水的处理, 曝气能耗较高, 高浓度时因剪切力作用过强而难以形成颗粒污泥; 高分子难降解有机物因分子质量较大, 不能透过细胞膜, 不能被好氧菌所直接利用, 在处理含难降解高分子有机物的废水时, 好氧法的效率不高.

针对煤化工焦化废水, 应当改变传统的工艺思路, 考虑难降解有机物特别是典型污染物存在的特点, 根据若干工程经验以及对国内外十余个工程的考察与资料分析, 认为首先通过好氧工艺的选择性降解作用削减生物可利用的有机物, 使出水中难降解有机物的浓度基于 COD 值的比例大为提高, 再辅以功能微生物与电化学过程结合的强化作用, 转化难降解有机物的分子结构向有利于生物降解的方向发展. 由此提出将生物过程分解为除碳过程与脱氮过程的两个步骤. 已经有 $4800 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 规模的工程实践证明了一种工艺思想的有效性. 这种思路突破传统的工艺思想, 可以明显缩短整个生物处理过程的水力停留时间, 降低工程造价与运行费用. 基于这个问题, 有必要围绕选择好氧-水解耦合过程中关键菌群的结构与功能、功能微生物的培养以及基因工程菌的构建等方面的内容开展基础理论研究, 通过实验数据分析论证这种工艺思想的化学机制.

4.2.2 生物强化技术

(1) 关键菌群的结构与功能

微生物是废水生物处理过程的核心,对废水处理工艺中生物学信息的缺失是制约高效生物降解工艺的瓶颈.解析煤化工焦化废水处理工艺中菌群的结构与功能,是对废水处理过程实施生物监控、开展生物强化等工作的基础.传统的微生物学方法对于了解典型污染物的生物降解过程必不可少,由于废水中可培养微生物不到微生物总数的5%,有必要采用不依赖于纯培养的分子生态学方法,通过16S rRNA基因克隆文库、PCR-DGGE、FISH等技术揭示微生物菌群的结构及与典型污染物去除之间的关系,为功能微生物的筛选、培养、基因工程菌的构建、好氧过程的生物强化提供理论依据及监控手段.

(2) 功能微生物的培养

焦化废水中有机物的生物降解主要是通过好氧生物过程来完成,这类有机物包括酚类、芳烃类及其衍生物、部分氯代化合物等,涉及到许多不同的降解微生物类群.除此之外,氨氮、氰化物、硫氰化物、硫化物等的无机污染物也需要通过生物化学转化.这些微生物中,通过传统分离、培养、驯化方法得到的某些功能降解菌株,由于不能确定其在活性污泥菌群中的系统地位,在实际应用过程中经常由于失去种群优势而达不到预期的处理效果.运用分子生态学手段明晰降解细菌的群落组成、结构及功能,有可能定向地筛选到具有稳定种群优势的高效菌株.因此,功能基因的测序很重要.

(3) 基因工程菌的构建

二噁英、多环芳烃、卤代烃等典型污染物由于其难降解性,目前已筛选出多种微生物菌株可以降解不同种类的芳香族有机化合物,但与工程应用存在距离.一方面,有些菌株难以适应处理环境,且繁殖速度慢,分解有机物的速度和效果难以达到预期目标;另一方面,有些菌株专一性太强,不能满足降解含多种有机混合物废水的要求.因此,有必要将降解性基因转入繁殖力强和适应性能佳的受体菌株内,或将降解各种化合物的基因克隆到同一菌株中,构建出高效基因工程菌,达到彻底降解污染物的目的.在对反应器系统微生物群落结构、组成、功能有充分认知的基础上,先把有降解典型污染物(如二噁英、多环芳烃、卤代烃等有机物)功能的DNA片段与载体DNA分子连接,将含重组DNA的载体质粒导入宿主细菌(群落中的优势菌株),以获取稳定的基因重组细菌.

4.3 工艺过程化学技术应用

化学技术在焦化废水预处理及其水质调控、生物处理代谢调控与营养调控、深度处理的方法指导与药剂调控等过程中都发挥重要的作用.分析、降解、反应、分离、毒理等具体化学原理的应用贯穿于集成的水处理过程中,并且产生因素之间的交互作用.一个严谨、优化的废水处理过程应当是能够把定量的化学过程、可控的化工过程以及可操作的管理过程融合到工程的整体中,形成系统工程.其中,化学是思想,化工是主干,工程是表达,三者之间必须建立适合性.

以焦化废水为例,预处理过程选择混凝沉淀、气浮、油分离、氨分离作为工序,去除大部分悬浮物、油分、硫化物,部分降低氨氮浓度,是生物处理的保障手段.此过程需要评估药剂的有效性、污泥形成的二次污染、费用分配以及操作强度等方面的影响与优化.生物处理是焦化废水污染控制的核心,针对污染物浓度高,组成复杂,有机污染物与无机污染物共存,表现为富氮缺磷、生物营养失衡、存在抑制、可生化性差、难以厌氧降解、挥发性有机物占重要比例、以及有毒物质含量高的废水共性特点,生物工艺流程的选择至关重要.需要构建有机负荷、污泥负荷、供氧与出水目标之间的关系,构建生物代谢过程营养组分、碱度、毒性抑制对生物菌群影响的关系,上述过程可描述为是降解效率高、耗能少、污泥产率低以及出水水质好的多目标求解的函数关系.深度处理的关键是需要明确目标,浓度和安全性要兼顾.胶体成分、无机组分和有机组分的共存,之间的作用力可通过酸碱平衡、络合平衡、吸附平衡、静电作用而发生,建立特征的判断方法极为重要,为化学原理应用的选择提供目标.上述若干步骤,基本化学热力学的分析是原理基础,而动力学过程的活用可以实现单元过程之间的协同与优化.通过化学原理的活用,有助于实现工艺理论在原子水平、分子水平、反应器水平及工程水平上更高功能方面的提高.

5 未来研究方向

针对焦化废水为代表的煤化工废水,通过水质分析和分类阐明典型污染物形成机制、构建基于生物选择性降解与化学毁毒相结合的控制原理,如下4个方面的关键问题需要加强研究:(1)建立反映全时段污染状况的分析监测技术,阐明不同工业过程、不同生产规模与不同地域的煤化工生产废水的水质特

征,明确二噁英、多环芳烃、卤代烃等典型污染物的形成机制与分类;(2)在焦化废水中典型污染物的电化学协同生物好氧-水解耦合处理工艺中,筛选培养功能微生物,构建高效基因工程菌,阐明降解典型污染物的关键微生物菌群结构,明确电化学协同作用机理,从电子转移水平上量化分析污染物的选择性降解,构建合理的除碳单元与脱氮单元协同的生物降解体系,实现典型污染物在不同单元过程中的强化降解;(3)基于生物选择降解不同阶段典型污染物分子结构的辨析,阐明新型的吸附、氧化与还原协同处理的原理,实现典型污染物的全程控制;(4)基于强化的生物过程与优化的化学过程,解析典型污染物形成、转化与控制的化学逻辑关系,评价排放废水的环境安全性。

参 考 文 献

- [1] Ghosh R. Enhancement of membrane permeability by gas-sparging in submerged hollow fibre ultrafiltration of macromolecular solutions: Role of module design[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006,274(1/2):73-82
- [2] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J]. *环境科学学报*, 2007,27(7):1094-1100
- [3] Oleszek-Kudlak S, Shibata E, Nakamura T. Solubilities of selected PCDDs and PCDFs in water and various chloride solutions[J]. *J Chem Eng Data*, 2007,52(5):1824-1829
- [4] Fiedler H. Dioxins and Furans. *The Handbook of Environmental Chemistry*[M]. New York; Springer Berlin Heidelberg, 2003
- [5] Ma W, Li Y, Qi H, et al. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China [J]. *Chemosphere*,2010,79(4):441-447
- [6] Lüers F, Ten Hulscher T. Temperature effect on the partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between natural organic carbon and water[J]. *Chemosphere*, 1996,33(4):643-657
- [7] Zhou W, Zhai Z, Wang Z, et al. Estimation of *n*-octanol/water partition coefficients (K_{ow}) of all PCB congeners by density functional theory[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005,755(1/3):137-145
- [8] Hansen B, Paya-Perez A, Rahman M, et al. QSARs for KOW and KOC of PCB congeners: a critical examination of data, assumptions and statistical approaches[J]. *Chemosphere*, 1999,39(13):2209-2228
- [9] Houde M, Martin J, Letcher R, et al. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review[J]. *Environ Sci Technol*, 2006,40(11):3463-3473
- [10] Chen C, Huang J, Chen S. Assessment of the microbial toxicity test and its application for industrial wastewaters[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(12):375-382
- [11] Ouyang Gangfeng, Vuckovic Dajana, Pawliszyn Janusz. Nondestructive sampling of living systems using in vivo solid-phase microextraction [J]. *Chem Rev*, 2011, 111, 2784-2814
- [12] 李文超, 王永花, 孙成, 等. 分子印迹技术与固相微萃取技术联用的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(9):1663-1671
- [13] 王懿, 孔德洋, 单正军, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中 11 种全氟化合物[J]. *环境化学*, 2012,31(1):113-119
- [14] 韦朝海, 张小璇, 任源, 等. 持久性有机污染物的水污染控制:吸附富集、生物降解与过程分析[J]. *环境化学*, 2011,30(1): 300-309
- [15] 张小璇, 任源, 韦朝海, 等. 污水处理厂尾水中有机氯化物的活性炭吸附深度处理[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(3): 548-554
- [16] Zhang Xiaoxuan, Wei Chaohai, He Qincong, et al. Enrichment of chlorobenzene and *o*-nitrochlorobenzene on biomimetic adsorbent prepared by poly-3-hydroxybutyrate (PHB) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177:508-515
- [17] Siskin M, Katritzky A. Reactivity of organic compounds in hot water: Geochemical and technological implications [J]. *Science*, 1991, 254: 231-237
- [18] Poliakoff M, King P. Phenomenal fluids [J]. *Nature*, 2001, 412: 125-125
- [19] Wang Chuan B, Zhang Wei X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(7): 2154-2156
- [20] Yak H K, Wenclawiak B W, Cheng I F, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zerovalent iron in subcritical water [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(8): 1307-1310
- [21] Wei Guang-Tao, Wei Chao-Hai, He Feng-Mei, et al. Dechlorination of chlorobenzene in subcritical water with Fe/ZrO₂, Ni/ZrO₂ and Cu/ZrO₂[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, 11: 678-683
- [22] Wei Guang-Tao, Wei Chao-Hai, He Feng-Mei, et al. A novel catalyst for reductive dechlorination of chlorobenzene in subcritical water;

- Bifunctional Fe/ZrO₂ [J]. *Surface Review and Letters*, 2009, 16(4): 688-693
- [23] Wu W, Jain M, Zeikus J. Formation of fatty acid-degrading, anaerobic granules by defined species [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(6): 2037-2044
- [24] Seeger M, Timmis K, Hofer B. Conversion of chlorobiphenyls into phenylhexadienoates and benzoates by the enzymes of the upper pathway for polychlorobiphenyl degradation encoded by the bph locus of *Pseudomonas* sp. strain LB400 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(7): 2654-2658

Pollution control principles and technology applications in the treatment of coking wastewater from coal chemical industry

WEI Chaohai*

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology;
The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education;
The Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions,
Guangzhou, 510006, China)

ABSTRACT

The coking wastewater is the most representative one of coal chemical wastewaters which are typically characterized by complex composition and high toxicity. Investigation on pollution control principles of typical contaminants in this wastewater is in great need. The coal chemical processes including coal-to-gas, coal-to-coke, coal-to-oil and coal-to-methanol conversions were introduced in terms of their status and characteristics during the development of energy and economics. The analysis on the common problems of water pollution and its control in the coal chemical industry was conducted. It was considered that understanding wastewater composition and its change behavior has scientific meanings for choosing the relevant treatment technologies. Combination of solid phase micro extraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) techniques can allow the quick and accurate determination of chemicals and their concentration in the wastewater. Based on the elemental analysis, transformation and fate of typical contaminants can be obtained. Insights into the formation mechanism of wastewater and change in the treatment process can be gained by quantitative investigating the composition, reaction, degradation and transfer of contaminants. Efficient chemical treatment technology like the combination of adsorption and catalytic oxidation should be selected by evaluating pollutant characteristics, and bio-electrochemical catalytic technology should be selected due to the presence of inert pollutants. Based on the synergistic and co-substrate degradation, functional microorganisms should be cultivated, genetically engineered bacteria should be constructed, and ultimately the application technology of function microorganisms should be developed. The above suggestions can be summarized as the proposal of appropriate control principles according to the inherent nature of different pollutants. To achieve the technical objectives of pollutant conversion and degradation at a high level, the composition of wastewater characteristics, and the chemical-transformation and bio-transformation of pollutants should be systematically taken into account. Finally, a number of key issues that need to be strengthened in the future research were proposed in light of the current challenges of coking wastewater treatment.

Keywords: coal chemical wastewater, typical pollutants, formation mechanism, control principle, technology application.