

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*

张万辉^{1,3} 韦朝海^{1,2**} 吴超飞² 任源² 刁春鹏²
关清卿² 晏波¹ 彭平安¹ 傅家谟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 2. 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; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 采用液-液萃取辅以硅胶、氧化铝净化的方法, 并结合 GC/MS 分析技术, 系统分析了焦化废水中有机物的组成. 在焦化废水中检测到 15 类 558 种有机物. 根据有机物的分子结构、废水中的含量、毒性及环境效应, 筛选出焦化废水中的特征性有机污染物, 以区别于其它工业废水, 可作为追溯环境中污染物来源的依据. 经物理、生物和化学处理后, 焦化废水中大部分有机物被去除, 其中, 对去除率的主要贡献是生物处理阶段. 为了更好地考察生物处理阶段对有机污染物的去除特征, 选定酚类、多环芳烃和喹啉类物质作为研究对象, 分析了 3 类特征性污染物在 A/O² 工艺各单元中的去除状况及组成变化特征.

关键词 焦化废水, 有机污染物, 特征性污染物, 废水处理, 组成分析.

焦化废水是一种典型的量大面广、成分复杂、有毒/难降解工业废水, 是煤在高温干馏、煤气净化和副产品回收和精制过程中产生的, 除含有高浓度的氨、氰化物、硫氰化物、氟化物等无机污染物外, 还含有酚类、吡啶、喹啉、多环芳烃(PAHs)等有机污染物^[1-2]. 我国是焦化工业的大国, 由此工业产生的废水量巨大, 约占全国工业废水排放量的 2%, 其中酚类和苯并芘在 2006 年随焦化废水的排放量分别达 24000 t 和 1602 t^[3]. 目前各种处理工艺并不能完全矿化焦化废水中的有机物, 处理后的废水中仍含有大量低浓度的污染物随外排水进入环境, 这些污染物大多具有“致癌、致畸、致突变”效应和毒性, 有可能对生态安全与人类健康带来风险. 因此, 认识废水中有机物的组成是制定工艺、控制污染的基础. 由于焦化废水组成极端复杂, 缺乏有效的样品预处理技术和仪器分析手段, 且关于焦化废水有机物组成的定性与定量研究较少^[2, 4-6]. 随着复杂基质中有机物的富集、分离等预处理技术的发展和高性能分析测试仪器的普及, 使得认识焦化废水的组分成为了可能.

酚类、PAHs、有机氯农药、多氯联苯、含氮杂环、含氧杂环等物质广泛存在于各种工业废水中, 但这些物质不是某一工业废水所特有的污染物, 无法反映工业废水的特异性. 特征性有机污染物是指一类在某种工业废水中特殊存在并且具有特殊分子结构的物质, 来源于特殊的工艺过程, 可以作为区别某种工业废水的标志物, 成为判断环境中有机污染物来源的依据. Botalova 等以石油化工废水为研究对象, 系统研究了其中有机物的来源和组成特征, 并根据分子结构、含量及环境中的出现等特性筛选出了二氢吡啶、羟基喹啉、甲基喹啉、咔唑等作为该类废水的特征性有机污染物^[7]. Grigoriadou 等在希腊典型工业区域利用陆地和近海环境中的有机物作为分子标示物来判断有机污染物的工业和生活来源^[8]. Schwarzbauer 等在研究垃圾渗滤液对地下水的影响时提出了采用 N,N-二乙基甲苯酰胺、N-苯磺酰胺等性质稳定的有机物作为标志物, 考察垃圾渗滤液进入地下水的途径^[9]. 特征性有机污染物的识别将会对焦化废水的污染控制发挥重要作用, 但是目前还没有关于焦化废水特征性有机物的报道, 对焦化废水组成的认识还处在宏观层面. 以往以“酚氰污水”定义焦化废水, 除了关注挥发酚和氰化物之外, 对其它有

2012 年 2 月 20 日收稿.

* 国家自然科学基金重点项目 (21037001); 国家自然科学基金项目 (20977035); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2008BAC32B06-1); 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

1 h,然后转移至 2 mL 的进样小瓶中并用正己烷定容至 1 mL,待 GC/MS 分析.

2 结果与讨论

2.1 焦化废水的污染构成

作为典型的工业废水,焦化废水中污染物的构成不仅受原煤性质和季节等因素的影响^[11],还与炼焦工艺、化工产品回收方式相关.由表 1 可以看出,不同工艺的焦化废水的水质成分及含量有显著差异.色度高是其重要特征,主要是因为焦化废水中含有大量的助色团如—CH₃、—NH₂、—SH、—NHR、—NR₂、—OR 等,生色团如—CHO—、—CH=CH—、—NO₂、—COOH、—CNH₂O 等,还含有 SCN—、CN—等易于与 Fe³⁺、Cu²⁺ 等发生络合反应而显色的离子团,另外,焦化废水中酚类物质和焦油中其它物质易被氧化形成棕色物质^[4].焦化废水还具有 COD、NH₄⁺-N、酚类、硫氰化物、硫化物、氰化物和油分等浓度高的特征.基于水质特征,焦化废水的原水需先采用物理方法将油分和部分硫化物脱除,调节 pH 值,并稳定酚类等毒性物质在可生物降解的范围内,再通过除碳与脱氮的生物工艺大幅度削减污染物.

表 1 焦化废水的主要理化指标

Table 1 Physicochemical properties in coking wastewater

	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	S ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	氰化物/ (mg·L ⁻¹)	硫氰化物/ (mg·L ⁻¹)	挥发酚/ (mg·L ⁻¹)	油分/ (mg·L ⁻¹)	色度/m ⁻¹		
									620 nm	525 nm	436 nm
A 厂	10.5	3512.4	281.4	47.6	26.1	358.8	701.9	270.3	0.0859	0.1879	0.4204
B 厂	10.6	2801.3	291.8	36.7	9.8	336.3	954.2	94.4	0.0765	0.1782	0.4136

2.2 焦化废水的有机物组成

焦化废水中含有各种分子结构的有机物,经 GC/MS 分析能够被检出的有机物有 15 类 558 种.这些有机物主要为酚类、有机腈类、PAHs、含氮杂环、含氧杂环等物质及少量的酯类、烷烃和含卤有机物等.其中酚类、PAHs、喹啉类和有机腈类等有机污染物在焦化废水中具有浓度高、种类多的特点,并具有特殊的分子结构,这类有机物可归纳为焦化废水的特征性有机污染物.

44 种酚类物质存在于焦化废水中,选定的 12 种酚类在 A 厂的浓度为 2660—189000 μg·L⁻¹,在 B 厂的浓度为 1300—169800 μg·L⁻¹,其中苯酚、甲基取代酚和萘酚占据较大比重.目前普遍认为,酚类物质是煤中的酚羟基在煤的热解过程中直接进入焦油中生成.58 种 PAHs 存在于 A、B 焦化厂废水中,主要为其甲基衍生物,其中选定的 18 种 PAHs 在 A 厂的浓度介于 0.45—64.1 μg·L⁻¹,在 B 厂的浓度介于 0.48—32.7 μg·L⁻¹,主要为 3 环和 4 环 PAHs,荧蒹在 A 厂的浓度可达 83.4 μg·L⁻¹.由于原煤中含有大量的低于五环的 PAHs 物质及其甲基衍生物,在煤的焦化过程中 2—3 环的 PAHs 会挥发进入到焦炉废气并最终进入到焦化废水中.除此之外,PAHs 在焦化过程还可以通过热裂解过程生成,并进入到焦化废水中^[12].分析还发现 144 种含氮杂环化合物存在于 A、B 焦化厂废水中,其中喹啉类、吡啶类和吡咯类为典型代表.A、B 焦化厂含有 42 种喹啉类物质,其中喹啉和异喹啉的含量最高,在 A 厂的浓度分别为 7170—7600 μg·L⁻¹和 2525.5—2547.9 μg·L⁻¹,B 厂的浓度为 15070 μg·L⁻¹和 9856.5 μg·L⁻¹.9 种吡啶类物质存在于 A、B 厂废水中,选择的 3 种吡啶在 A 厂废水中的浓度介于 10.8—29.9 μg·L⁻¹,在 B 废水中的浓度介于 12.4—389.1 μg·L⁻¹.由于原煤中含有大量的氮、氧和硫等元素,在煤的不完全燃烧过程中会产生各种杂环化合物,其生成机理与 PAHs 相似^[13].此外,检测发现 50 种腈类化合物存在于 A、B 厂废水中,A 厂的浓度为 4.1—24.6 mg·L⁻¹,B 厂的浓度为 10.2—202.9 mg·L⁻¹,其中主要为 2-氨基腈苯.有机腈化物分布在焦化各工艺过程中,在工业煤气洗涤废水和高炉煤气洗涤废水中的含量可达几十个 mg·L⁻¹.特征性有机物污染物在焦化生成过程中具有其特殊的生成机制,使其在焦化废水中显示出高浓度,并且此类污染物具有一定的毒性和生态危害性,将是焦化废水治理的重点.对特征性污染物的识别,可以区分焦化废水的属性,有别于其它工业废水和城市生活污水,并为追溯水环境中有机污染物的来源提供了靶点.特征性有机污染物可成为未来煤化工废水新的考察指标和外排水的控制指标.

除特征性有机污染物外,焦化废水中还广泛存在其它类型的有机污染物,这类有机物广泛存在于其

从图 1(a)中可以看出,焦化废水中 12 种酚类物质经过缺氧和两级好氧单元处理后浓度从 $0.21\text{—}88.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $\text{nd}\text{—}28.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明酚类物质在缺氧和好氧状态都可以进行降解.图 1b 显示,经缺氧单元处理后酚类物质的组成发生显著变化,生物进水中主要为苯酚和单甲基取代酚,经过一级好氧处理后主要为苯酚和 2,4-二甲基酚,再经二级好氧处理后主要为 2,4-二甲基酚.各个单元对酚类物质的去除相差较大,酚类物质主要在缺氧和一级好氧阶段被去除,总去除量超过 90%,其中一级好氧单元对苯酚和单甲基取代酚类物质的去除起主导作用,贡献率大于 60%,表明酚类物质在缺氧和好氧单元有着不同的降解历程.酚类化合物属于易降解物质,在好氧的条件下,酚类物质通过羟基化酶的作用转化为邻苯二酚,再通过邻位或间位双甲氧酶的作用进行开环裂解,而在缺氧条件下酚类可被还原成环己酮,然后变成己酸,再通过 β -氧化途径形成小分子脂肪酸^[14].

如图 2 所示,生物处理阶段,18 种 PAHs 的浓度从 $0.15\text{—}9.36\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.05\text{—}3.36\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;生物进水中主要以 3 环和 4 环为主,分别占其总量的 46.1% 和 30.2%.在生物处理过程中 PAHs 的组成发生明显变化,其中 4 环类的比例显著增加,由生物进水的 30.2% 增加至生物出水的 67.6%.对 2—4 环 PAHs 而言,缺氧和二级好氧单元对去除率都有贡献,分别为 33.5%—83.0%、16.5%—51.9% 和 18.4%—89.1%;而对 5 环和 6 环的 PAHs 而言,主要是在缺氧阶段得到去除,每种单体的去除率都大于 68%.在废水处理过程中,PAHs 的去除包括污泥吸附、微生物降解、光分解和水解等,虽然已有研究表明 PAHs 存在光降解^[15],但在焦化废水处理过程中,由于废水悬浮物和流态化污泥的存在阻止了光与有机物分子的接触,因此光降解不起主要作用;PAHs 的分子结构较稳定,在极端的强酸和强碱条件下也不容易水解,所以水解作用也不占重要贡献;由于 PAHs 的疏水特性,污泥吸附是其尤其是大分子类去除的潜在过程^[16].许多微生物能够利用低分子量 PAHs 作为唯一碳源和能源并将其矿化,而高分子量 PAHs 由于其结构的复杂和较强的疏水性难以被微生物直接利用,大多数细菌和真菌可通过共代谢方式对其进行利用^[17].因此在生物处理阶段,PAHs 主要是通过污泥吸附和生物降解得以去除.

由图 3(a)中可以看出,生物处理过程中的 14 种喹啉类物质的浓度从 $4.8\text{—}3243.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.8\text{—}129.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;如图 3(b)所示,经缺氧单元处理后喹啉类物质的组成发生了显著变化,喹啉的含量比重从 59.7% 降至 36.4%,取代喹啉、异喹啉类、多环喹啉类的含量比重都有所增加,分别从 0.1%—4.1%、0.3%—28.4% 和 0.5%—1.6% 增加至 0.2%—7.2%、0.4%—33.9% 和 0.9%—4.8%,表明生物处理过程对喹啉表现出强的降解活性.缺氧、一级好氧和二级好氧单元对各种喹啉类物质降解的贡献分别占 11.4%—61.7%、11.7%—80.9% 和 0.2%—68.0%.大部分的含氮杂环化合物属于难降解有机物,多环比单环更难降解,这可能为空间位阻效应增加、成环原子电子云密度减小和疏水性增大所造成^[18],但只要反应时间足够长,这些有机物也是可以降解的.在 A/O² 工艺中发现,含氮杂环化合物在缺氧单元有较好的去除效果,这是由于喹啉在厌氧条件下可以转化为与好氧降解相同的代谢物(喹啉酮),并且在产甲烷条件下可以完全转化为 2(1H) 酮^[19].

3 结论

(1) 经 GC/MS 分析发现焦化废水中含有 15 类 558 种有机污染物,根据定量分析确定主要为苯酚及甲基取代酚、喹啉及其衍生物、有机腈化物等.这些有机污染物不仅种类丰富,并具有特殊的分子结构如环状,分子内能比较大,应当在考虑分离回收资源化的基础上实现其无害化,降低废水处理的能量消耗.

(2) 根据焦化废水中有机物含量、特殊的分子结构及生产工艺作为判断标准,酚类、多环芳烃、喹啉类和有机腈化物等物质可作为其特征性有机污染物.对特征性污染物的识别,提供了焦化废水区别于其它工业废水和城市生活污水的依据,成为水环境中焦化行业废水来源的示踪污染物.

(3) 焦化废水中的有机物主要在生物处理阶段被去除,好氧单元对易生物降解的酚类物质有较好的去除作用,对苯酚和单甲基取代酚类物质去除的贡献大于 80%;厌氧单元和水解单元对难生物降解的多环芳烃类物质的去除或转化具有特殊作用,其贡献大于 60%;好氧和厌氧单元对喹啉类物质的去除都发挥重要作用,而喹啉及其衍生物主要在厌氧单元被去除或转化,异喹啉及其衍生物主要在好氧单元被去除或转化.

参 考 文 献

- [1] Pandey R A, Parhad N M, Kumaran P. Biological treatment of low-temperature carbonization waste-water by activated-sludge process a case-study[J]. *Water Res*, 1991, 25(12): 1555-1564
- [2] Li Y M, Gu G W, Zhao I. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(6): 997-1005
- [3] 中华人民共和国国家发展与改革委员会. 2006. 焦化行业污染现状及对策建议[EB/OL]. [2011-9-12]. [http://www. ndrc. Gov. cn/gzdt/t20060907_83519. htm](http://www.ndrc. Gov. cn/gzdt/t20060907_83519. htm).
- [4] 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机组分的 GC/MS 分析[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11): 1785-1791
- [5] 陈正夫, 徐思华. 焦化废水中多环芳烃的形态分析[J]. *同济大学学报*, 1995, 23(4): 473-476
- [6] 何苗, 张晓健, 翟福平, 等. 焦化废水中芳香族有机物及杂环化合物活性污泥法处理中的去除特性[J]. *中国给水排水*, 1997, 13(1): 14-17
- [7] Botalova O, Schwarzbauer J, Sandouk N, et al. Identification and chemical characterization of specific organic indicators in the effluents from chemical production sites[J]. *Water Res*, 2011, 45(12): 3653-3664
- [8] Grigoriadou A, Schwarzbauer J, Georgakopoulos A. Molecular indicators for pollution source identification in marine and terrestrial water of the industrial area of Kavala city, North Greece[J]. *Environ Pollut*, 2008, 151(1): 231-242
- [9] Schwarzbauer J, Heim S, Brinker S. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill[J]. *Water Res*, 2002, 36(9): 2275-2287
- [10] Zhao W T, Huang X, Lee D J. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system [J]. *Sep Pur Technol*, 2009, 66(2): 279-286
- [11] 韦朝海, 朱家亮, 吴超飞, 等. 焦化行业废水水质变化影响因素及其污染控制[J]. *化工进展*, 2011, 30(1): 225-232
- [12] Liu G, Niu Z, Van Niekerk D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: Emissions, analysis, and toxicology[J]. *Rev Environ Contam T*, 2008, 192:1-28
- [13] Osborne P J, Preston M R, Chen H Y. Azaarenes in sediments, suspended particles and aerosol associated with the River Mersey estuary [J]. *Mar Chem*, 1997, 58(1/2):73-83
- [14] Bakker G. Anaerobic degradation of aromatic compounds in the presence of nitrate[J]. *Fems. Microbiol Lett*, 1977, 1(2): 103-108
- [15] Sigman M E, Schuler P F, Ghosh M M, et al. Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(24): 3980-3985
- [16] Manoli E, Samara C. The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions[J]. *Environ Pollut*, 2008, 151(3): 477-485
- [17] Cerniglia C E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Biodegradation*, 1992, 3: 351-368
- [18] 何苗, 张晓健, 顾夏声, 等. 杂化化合物好氧生物降解性能与其化学结构相关性的研究[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(3): 199-202
- [19] Martin G F, Paul W B, Margarret N, et al. Preliminary results from a field experiment investigating the fate of some creosote components in a natural aquifer[J]. *Geochemistry*, 1994, 22(3/5): 641-649

Identification, property and degradation of organic compounds in coking wastewater during treatment processes

ZHANG Wanhui^{1,3} WEI Chaohai^{1,2*} WU Chaofei² REN Yuan² DIAO Chunpeng²
GUAN Qingqing² YAN Bo¹ PENG Pingan¹ FU Jiamo¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;

2. 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; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

ABSTRACT

Liquid liquid extraction combined with alumina/silica gel glass column purification was employed to separate the complicated organic contaminations in coking wastewater. Based on extensive GC/MS screening analyses, 15 types of contaminants containing 558 organic compounds were identified in coking wastewater. Within a wide spectrum of organic wastewater constituents, specific compounds that might act as source indicators have been distinguished, based on the molecular structures, the concentrations, the toxicity and their environmental hazards on the natural water bodies. After the treatment of physical, biological and chemical treatment, most organic matters could be removed, and biological stage played an important role. To study the behaviors and fate of organic compounds in biological stage, phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, quinoline and its homologues were selected to study their removals and variations during the A/O² system. The results indicated that specific compounds were important for tracing the point source of organic pollutants and protecting the security of aquatic ecosystem as well as evaluating the efficiency of treatment process.

Keywords: coking wastewater, organic pollutants, specific pollutants, wastewater treatment, organic composition.