

时孝磊, 丁丽丽, 任洪强, 等. 2010. 厌氧-缺氧-预曝气-移动床生物膜系统对焦化废水特征有机污染物降解研究[J]. 环境科学学报, 30(6): 1149 - 1157

Shi X L, Ding L L, Ren H Q, et al. 2010. Biodegradation of specific organic pollutants in coke plant wastewater by an anaerobic-anoxic-pre-aeration-moving bed biofilm reactor system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(6): 1149 - 1157

厌氧-缺氧-预曝气-移动床生物膜系统对焦化废水特征有机污染物降解研究

时孝磊¹, 丁丽丽¹, 任洪强^{1,*}, 王智², 马旭红³

1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093

2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018

3. 南京大学宜兴环保科技研发中心, 无锡 214200

收稿日期: 2009-10-14 修回日期: 2009-12-28 录用日期: 2010-04-01

摘要:重点研究了厌氧-缺氧-预曝气-移动床生物膜(A₁-A₂-O-MBBR)组合工艺对焦化废水中特征有机污染物——苯酚、对甲酚、苯胺、邻甲酚、吡啶、喹啉和 2,4-二甲酚的降解情况。结果发现, 进水中苯酚、对甲酚、苯胺、邻甲酚、吡啶、喹啉和 2,4-二甲酚的含量分别为 48.68、25.53、11.70、8.46、8.02、5.33 和 1.26 mg·L⁻¹, 约占有机物总量的 70.0%; 经厌氧处理后, 喹啉的去除率最高, 达 91.4%, 苯酚和 2,4-二甲酚的去除率为 30.0%~40.0%, 苯胺、邻甲酚、对甲酚和吡啶的去除率为 20.0%~30.0%, 并且厌氧出水的色度降低约 55.0%; 缺氧反硝化对有机物的降解或转化有重要作用, 苯胺、喹啉和吡啶经缺氧处理后未检测到, 苯酚、对甲酚和邻甲酚的去除率分别为 93.3%、86.8% 和 81.7%, 但 2,4-二甲酚浓度却从 0.13 mg·L⁻¹ 增加到 0.21 mg·L⁻¹; 而经预曝气处理后, 苯酚、邻甲酚、对甲酚和 2,4-二甲酚未检测到, MBBR 反应器主要进行硝化反应, 整个系统出水氨氮小于 1.0 mg·L⁻¹。

关键词: 焦化废水; 有机污染物; 厌氧-缺氧-预曝气-移动床生物膜系统

文章编号: 0253-2468(2010)06-1149-09 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Biodegradation of specific organic pollutants in coke plant wastewater by an anaerobic-anoxic-pre-aeration-moving bed biofilm reactor system

SHI Xiaolei¹, DING Lili¹, REN Hongqiang^{1,*}, WANG Zhi², MA Xuhong³

1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093

2. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018

3. Nanjing University Research and Development Center of Environmental Science and Technology (Yixing), Wuxi 214200

Received 14 October 2009; received in revised form 28 December 2009; accepted 1 April 2010

Abstract: Constituents of specific organic pollutants (phenol, *p*-cresol, aniline, *o*-cresol, indole, quinoline and 2,4-dimethyl-phenol) in coke plant wastewater and their biodegradation by a combined anaerobic-anoxic-pre-aeration-moving bed biofilm reactor (A₁-A₂-O-MBBR) were studied. The contents of phenol, *p*-cresol, aniline, *o*-cresol, indole, quinoline and 2,4-dimethyl-phenol in the influent were 48.68, 25.53, 11.70, 8.46, 8.02, 5.33 and 1.26 mg·L⁻¹, respectively, which accounted for 70.0% of the total organic compounds. After treatment by the anaerobic unit, quinoline had the highest removal rate, about 91.4%; the removal rates of phenol and 2,4-dimethyl-phenol were 30.0%~40.0%, and aniline, *p*-cresol, *o*-cresol and indole were 20.0%~30.0%. The color of the anaerobic effluent dropped about 55.0%. After anoxic denitrification treatment, aniline, quinoline and indole could not be detected, and the removal efficiencies of phenol, *p*-cresol and *o*-cresol were 93.3%, 86.8% and 81.7%, respectively. However, the concentration of 2,4-dimethyl-phenol increased from 0.13 mg·L⁻¹ to 0.21 mg·L⁻¹. In the pre-aeration unit, phenol, *p*-cresol, *o*-cresol and 2,4-dimethyl-phenol were not detected. Most of the ammonia nitrogen could be removed in the MBBR, and the content of ammonia nitrogen in the effluent was less than 1.0 mg·L⁻¹.

Keywords: coke plant wastewater; organic pollutants; anaerobic-anoxic-pre-aeration-moving bed biofilm reactor system

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(No. 108150)

Supported by the Key Project of Chinese Ministry of Education(No. 108150)

作者简介: 时孝磊(1981—), 男, 博士研究生, E-mail: xiaols_121@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: hqren@nju.edu.cn

Biography: SHI Xiaolei(1981—), male, Ph. D. candidate, E-mail: xiaols_121@163.com; * Corresponding author, E-mail: hqren@nju.edu.cn

1 引言 (Introduction)

焦化废水主要来自于炼焦、煤气净化及副产品的回收和精制过程,并随着焦化厂所用原煤类型、碳化温度及副产品生产工艺的不同而有很大的差异(Zhang *et al.*, 1998). 虽然焦化废水组分复杂多变,但其有机污染物主要包括酚类化合物、含氧、氮、硫的杂环类化合物及多环芳烃类化合物等(Luthy *et al.*, 1983; Qian *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1998; 任源等, 2006). 其中,酚类化合物占有机物总量的 39% ~ 70% 以上(赵大传等, 1996; 何苗等, 1997; 徐金球等, 2004), 其次为杂环类如吡啶、喹啉和吡咯等. 酚类和杂环类化合物是焦化废水的特征有机污染物(赵大传等, 1996; 王霄娥等, 2008). 在这些有机物中,苯酚和 2,4-二甲酚被美国环保局列为优先控制污染物,而杂环类化合物属于难降解有机污染物(吴高明等, 2008), 如果这些物质大量排放到环境中,会对环境造成极大危害.

对焦化废水中有机物的分析,普遍先采用 GC/MS 进行定性分析和归类,然后采用归一化方法转换成相应的 COD 或总有机碳(TOC)含量,但归一化方法是一种相对定量的方法(汪正范, 2000),不能准确反映焦化废水中有机物的真实含量. 而且由于焦化废水中污染物种类繁多,不可能对每一种污染物都进行准确的定量分析. 刘锦梅等(2007)采用顶空气相色谱外标法定量分析了焦化废水中的 7 种苯系物;陈慧等(2004)采用固相萃取-气相色谱/质谱法定量分析了焦化废水中的多环芳烃(PAHs), 结果发现,处理前的焦化废水 PAHs 总含量为 $59.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,经活性污泥法处理后 PAHs 的去除率为 98%,但处理后出水中苯并(a)芘的含量依然超出其最高允许排放浓度($0.00003 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 2167 倍. Zhou 等(2005)采用固相微萃取-气相色谱法定量分析了焦化废水中的 6 种酚类化合物:苯酚、邻甲酚、对甲酚、3,5-二甲酚、1-萘酚和 2-萘酚. 而对于有机污染物在焦化废水处理过程中的定量分析,特别是废水中具有特征性的酚类和杂环类化合物在工艺流程中的定量变化的研究较少. 因此,本文着重采用 GC 定量分析焦化废水中的几种特征有机污染物:苯酚、对甲酚、苯胺、邻甲酚、吡咯、喹啉和 2,4-二甲酚,考察这些污染物在 A_1 - A_2 -O-MBBR 工艺各单元的降解情况,以期为焦化废水处理工艺工程化应用提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 废水来源与接种污泥

废水来源于某焦化厂调节池, COD 约为 $840 \sim 1300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮浓度约 $100 \sim 140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 约 $8.5 \sim 9.8$. 试验过程中,由于废水中磷含量较低,向废水中加入适量磷酸二氢钾,以补充微生物生长所需的营养.

接种污泥取自该焦化厂废水处理站,厌氧和缺氧污泥取自处理站二沉池,好氧污泥取自处理站曝气池, MBBR 采用快速排泥法挂膜(俞汉青等, 1992).

2.2 工艺流程

A_1 - A_2 -O-MBBR 法处理焦化废水工艺流程如图 1 所示. 系统主要由厌氧单元(A_1)、缺氧单元(A_2)、预曝气单元(O)和移动床生物膜反应器(MBBR)单元组成,各单元池体均呈长方体形,有效体积分别为 7.0、8.0、4.0 和 22.5L. 进水通过计量泵控制,流量为 $0.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. 厌氧单元和缺氧单元采用活性污泥法,池内均装有转速可控的搅拌器,初沉池污泥间歇回流入厌氧和缺氧单元,保持厌氧和缺氧单元内污泥浓度分别为 $5000 \sim 6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4500 \sim 5500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 缺氧单元硝化液回流比为 5. 预曝气单元底部装有烧砂型曝气头,池内填充 bio-card 填料(日本 TBR 公司),体积填充比 60%,该填料呈绳状,由

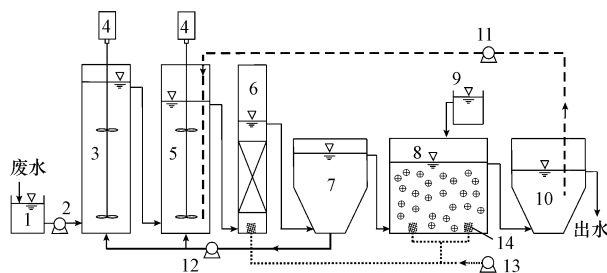


图 1 A_1 - A_2 -O-MBBR 系统工艺流程图(1. 配水箱; 2. 进水泵; 3. 厌氧单元; 4. 搅拌器; 5. 缺氧单元; 6. 预曝气单元; 7. 初沉池; 8. 移动床生物膜反应器单元; 9. 加碱装置; 10. 二沉池; 11. 硝化液回流泵; 12. 污泥回流泵; 13. 曝气泵; 14. 曝气头)

Fig. 1 Flow chart of the A_1 - A_2 -O-MBBR system(1. water tank; 2. feed pump; 3. anaerobic reactor; 4. stirrer; 5. anoxic reactor; 6. pre-aerobic reactor; 7. primary settling tank; 8. moving bed biofilm reactor; 9. sodium carbonate dosing device; 10. secondary settling tank; 11. pump for recycling nitrifying liquid; 12. pump for return sludge; 13. air pump; 14. air diffuser)

聚丙烯细纤维丝构成,直径约 50mm,可以保存大量的微生物. MBBR 池内放置 Kaldnes 型填料(宜兴裕隆公司),其材质为改性聚乙烯,形状似小圆柱体(直径与高均为 10mm),中心有十字支撑,外侧沿不同径向伸展尾翅,形似齿轮. 载体密度($0.95 \sim 0.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)略低于水,内比表面积约为 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. 填料的体积填充比为 40%. MBBR 底部装有烧结砂型曝气头,在为微生物生长提供足够溶解氧的同时,保证整个反应器水力循环充分. 为控制 pH 在 7.0 ~ 8.0,按每硝化 1g 氨氮补充 0.60 ~ 0.70g 碳酸钠的比例,向 MBBR 中投加碱液. 整个试验装置置于恒温房内,温度控制在 $(30 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 化学试剂

二氯甲烷(色谱纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、苯胺(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度 99.5%)、苯酚(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度 99.5%)、邻甲酚(美国 Supelco 公司,纯度 99.8%)、对甲酚(美国 Supelco 公司,纯度 99.9%)、2,4-二甲酚(美国 Sigma-Aldrich 公司,纯度 99.7%)、喹啉(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度 98.0%)、吡啶(美国 Supelco 公司,纯度 99.9%). 其它试验所用常规试剂均为市售分析纯.

2.4 样品制备

取水样 500mL 于自动萃取器中,用 1:1(体积比) H_2SO_4 调 pH 至 7 左右,加入 40mL 色谱纯二氯甲烷萃取 6min,静置分层后,取出下层有机相置于带塞三角烧瓶内,用 40mL 二氯甲烷重复萃取 2 次;然后将萃余相用 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调整 pH > 11,用 40mL 二氯甲烷重复萃取 3 次;最后,萃余相用 1:1 H_2SO_4 调 pH 至 2 以下,再用 40mL 二氯甲烷重复萃取 3 次. 将中性、碱性和酸性萃取相合并,并通过玻

璃填充柱进行干燥净化,玻璃填充柱从上到下依次填充无水硫酸钠、玻璃纤维,最后将有机相经旋转蒸发器浓缩至 2mL,作为 GC 分析样品.

2.5 分析方法

试验所有水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,测定溶解性 TOC、氨氮和 TN. TOC 的测定使用 TOC-VCSH 总有机碳分析仪(日本 SHIMADZU 公司);氨氮和 TN 的测定分别采用水杨酸-次氯酸盐光度法和过硫酸钾氧化紫外分光光度法(国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会, 2002).

GC 分析条件:Agilent 6890N 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),HP-5 毛细管柱, $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$;柱温: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5min; $8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2min;接着以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 5min;检测器:FID;温度: $250 \text{ }^\circ\text{C}$;进样口温度: $200 \text{ }^\circ\text{C}$;分流比:20:1;进样量: $1 \mu\text{L}$.

UV-Vis 分析:将水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后置于 1cm 石英比色皿中,以超纯水作为空白,采用 UV-2550 紫外可见分光光度仪(日本 SHIMADZU 公司)在 200 ~ 900nm 下测定废水的吸收谱线.

3 结果(Results)

3.1 污染物在 A_1 - A_2 -O-MBBR 系统各单元的去除情况

A_1 - A_2 -O-MBBR 系统各段污染物的进出水情况及各段对污染物的平均去除率如表 1 所示. 从表 1 可以看出,系统缺氧单元对 TOC 的平均去除率最高,达 19.4%,而 TN 的去除也主要发生在缺氧单元,平均去除率为 37.9%. 对于氨氮来说,经厌氧处理后,平均浓度基本没有太大变化,但缺氧单元出

表 1 系统各处理单元污染物进出水平均浓度及去除率

Table 1 Average concentration of pollutants and their removal rates in influent and effluent of the treatment unit

工艺单元	TOC		氨氮		TN	
	平均值 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率	平均值 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率	平均值 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均去除率
进水	303.81	-	125.86	-	187.73	-
厌氧出水	271.36	10.7%	124.80	0.8%	180.60	3.8%
缺氧进水	83.32	-	21.28	-	56.16	-
缺氧出水	67.12	19.4%	29.52	-38.7%	34.88	37.9%
预曝气出水	61.96	7.7%	28.54	3.3%	34.14	2.1%
初沉池出水	58.96	4.8%	27.86	2.4%	33.54	1.8%
MBBR 出水	48.48	17.8%	0.68	97.5%	31.92	4.8%
二沉池出水	45.72	5.7%	0.57	16.2%	31.27	2.0%

注:平均去除率 = $(1 - \text{工艺单元出水浓度值} / \text{工艺单元进水浓度值}) \times 100\%$.

水氨氮浓度则上升,表明在缺氧反硝化过程中,含氮有机物发生降解生成氨氮,造成出水氨氮浓度升高.氨氮的降解主要发生在 MBBR 单元,其对氨氮的平均去除率达 97% 以上,出水氨氮平均浓度小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,满足一级排放标准.

3.2 废水特征有机污染物在系统各单元的降解情况

为进一步了解废水中污染物的变化情况,从进水、厌氧单元出水、缺氧单元出水、预曝气单元出水和 MBBR 出水中分别取样,按照上述方法对水样进行萃取和 GC 分析,图谱如图 2 所示.选取苯胺、苯酚、邻甲酚、对甲酚、2,4-二甲酚、喹啉和吲哚为焦化废水中的特征有机污染物,它们的出峰时间分别为 12.054、12.224、14.002、14.528、16.162、18.149 和 19.266 min,这 7 种物质的峰面积约占总峰面积的 70%,采用 GC 外标法定量分析,特征有机污染物标准曲线的绘制与水样分析条件完全一致,7 种特征有机污染物的最低检出限均为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.为了考察方法的准确度和精密度,对特征污染物采取加标回收试验,对试样平行测定 4 次,加标量、平均回收率以及相对标准偏差 (RSD) 如表 2 所示.7 种特征污染物的回收率和相对标准偏差能满足试验要求,它们在系统各单元的含量如表 3 所示.

从图 2 和表 3 可以看出,经厌氧处理后,废水特征有机污染物喹啉、2,4-二甲酚、苯酚、对甲酚、邻甲酚、苯胺和吲哚得到了部分降解,其去除率分别为 91.4%、40.2%、30.0%、26.9%、26.3%、23.1% 和 20.2%.而经缺氧处理后,苯胺、喹啉和吲哚的浓度已低于检测限,苯酚、对甲酚和邻甲酚的缺氧去除率也分别达到 93.3%、86.8% 和 81.7%,但 2,4-二甲酚浓度升高.在预曝气条件下,苯酚、邻甲酚、对甲酚和 2,4-二甲酚得到进一步降解或转化,它们在预曝气单元出水中均低于检测限.

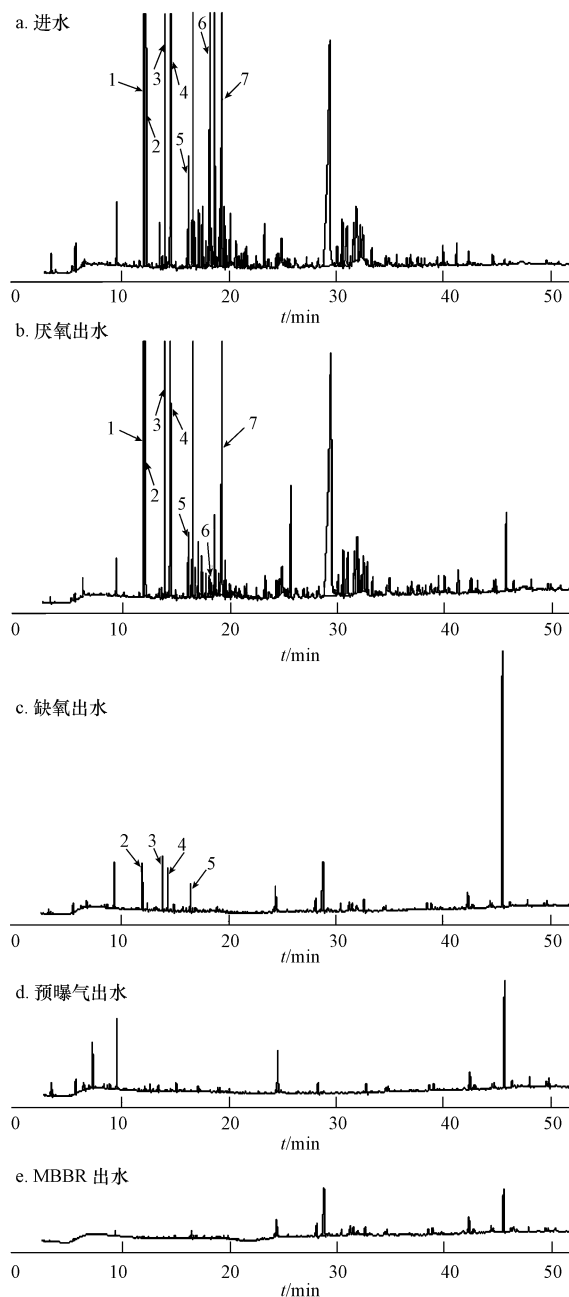


图 2 进水及各处理单元出水 GC 图谱(1. 苯胺;2. 苯酚;3. 邻甲酚;4. 对甲酚;5. 2,4-二甲酚;6. 喹啉;7. 吲哚)

Fig. 2 GC chromatogram of influent and effluents of each treatment unit (1. aniline; 2. phenol; 3. *o*-cresol; 4. *p*-cresol; 5. 2,4-dimethyl-phenol; 6. quinoline; 7. indole)

表 2 特征有机污染物回收率及相对标准偏差 ($n=4$)

Table 2 Recoveries of specific organic pollutants and RSDs ($n=4$)

化合物	投加量 /mg	测定结果/mg				平均回收率	相对标准差
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次		
苯胺	4.00	3.67	3.68	3.71	3.73	92.55%	0.74%
苯酚	46.00	38.58	39.25	40.20	40.53	86.17%	2.24%
邻甲酚	8.00	7.81	7.93	8.01	8.05	99.35%	1.32%
对甲酚	18.00	17.88	18.16	18.26	18.43	101.02%	1.26%

续表 2

化合物	投加量 /mg	测定结果/mg				平均回收率	相对标准差
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次		
2,4-二甲酚	1.48	1.25	1.28	1.38	1.42	89.94%	6.27%
喹啉	8.00	7.39	7.61	7.56	7.80	94.88%	2.23%
吡啶	5.00	4.69	4.93	4.98	5.09	98.44%	3.40%

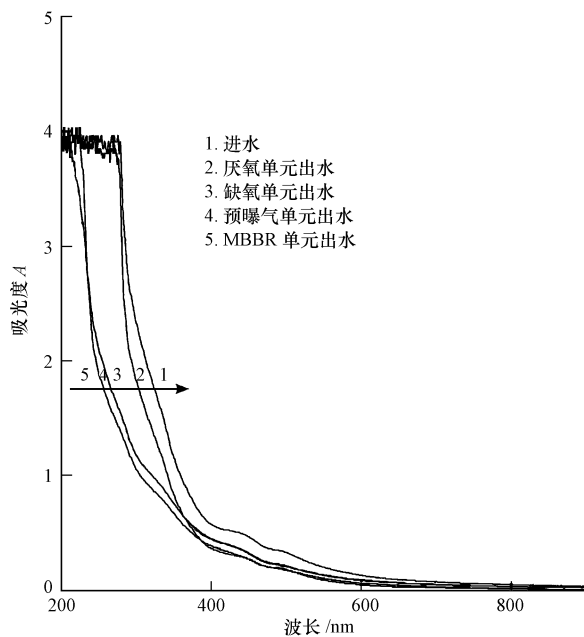
表 3 特征有机污染物在 A₁-A₂-O-MBBR 处理系统各处理单元的变化情况Table 3 Changes of specific organic pollutants in each treatment unit of the A₁-A₂-O-MBBR system

化合物	各段有机物浓度/(mg·L ⁻¹)					
	进水	厌氧出水	缺氧进水	缺氧出水	预曝气出水	MBBR 出水
苯酚	48.68	34.08	5.68	0.38	-	-
对甲酚	25.53	18.67	3.11	0.41	-	-
苯胺	11.70	9.00	1.50	-	-	-
邻甲酚	8.46	6.24	1.04	0.19	-	-
吡啶	8.02	6.40	1.07	-	-	-
喹啉	5.33	0.46	0.08	-	-	-
2,4-二甲酚	1.26	0.76	0.13	0.21	-	-

注:“-”表示未检出.

3.3 各处理单元的紫外可见光吸收光谱

焦化废水中具有大量含芳香环的化合物,并且废水具有较深的颜色,其紫外可见光(UV-Vis)吸收光谱的变化可以反映废水中物质组成及色度的变化,因此,对进水、厌氧、缺氧、预曝气和 MBBR 单元出水进行 UV-Vis 光谱扫描,谱图如图 3 所示.从图 3 可以看出,厌氧出水在可见光区的吸收光谱较系统进水有明显降低,而经缺氧处理后,废水在紫外

图 3 A₁-A₂-O-MBBR 系统各处理单元出水紫外可见光吸收光谱图Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of effluents of each treatment unit in the A₁-A₂-O-MBBR system

光区的吸收光谱显著下降,而在可见光区则略有上升,预曝气单元出水的 UV-Vis 吸收光谱和缺氧单元相比,变化较小.废水经 MBBR 单元处理后,在 200~230nm 处的吸光度略有增加,但在 230~900nm 处的吸光度下降明显.

4 讨论(Discussion)

4.1 A₁-A₂-O-MBBR 系统各单元污染物变化分析

A₁-A₂-O-MBBR 系统中,厌氧单元主要对废水进行预处理.和好氧微生物相比,厌氧微生物体内由于具有易于诱导、较为多样化的健全酶体系,使难降解的含苯环或杂环有机物易于开环裂解(冀滨弘等,1998),转化为易降解小分子有机物.在试验中,对厌氧单元 BOD₅ 进行分析表明,经 14h 厌氧处理后,废水的 BOD₅/COD 值由 0.22~0.27 提高至 0.29~0.34,废水的可生化性得到提高.由于厌氧过程中主要是有机物之间的相互转化(李咏梅等,2004),完全降解的有机物较少,因此,厌氧段对焦化废水的 TOC 的去除率不高.

在缺氧单元,反硝化菌以厌氧出水中的有机物为电子供体,将回流液中的硝态氮和亚硝态氮转化成氮气而逸出系统,实现同时脱氮除碳,有机物和 TN 的去除率较高.同时,许多研究表明(章非娟等,1998;Rocknek *et al.*, 2001),在反硝化过程中,一些难降解的多环芳烃或杂环化合物能够得到降解.从废水中氨氮浓度的变化来看,在缺氧单元反硝化过程中,部分含氮有机物发生降解,脱除氨基,导致缺氧单元出水氨氮浓度升高.因此,在整个系统中,缺

氧单元对于污染物的去除具有重要作用。

预曝气单元主要进一步去除缺氧单元出水中残留的可降解有机物,因为在好氧硝化过程中,只有含碳有机物降低到一定程度,硝化作用才会成为主导反应。经预曝气处理后,出水中 BOD_5 较低 ($< 10.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),进入 MBBR 反应器的主要为难降解有机物,MBBR 中异养菌的生长受到抑制。在 MBBR 系统中,由于微生物附着生长在填料表面,有利于世代时间长、比生长速率低的硝化菌的生长,自养硝化菌成为 MBBR 中的优势菌种,同时,填料在反应器中呈流化状态使得硝化菌和氨氮能够充分接触,从而保证了废水中氨氮的高去除率。

4.2 特征有机污染物在系统各处理单元降解情况及途径分析

从表 3 可以看出,焦化废水中 7 种特征有机污染物经过厌氧、缺氧和好氧单元处理后浓度发生了不同程度的变化,表明有机物在这 3 种状态下都可以进行降解,但是它们降解的历程不同。酚类化合物属于易降解物质,厌氧菌优先利用其进行降解。在厌氧条件下,苯酚首先通过羧化作用,生成苯甲酸,然后形成环己烷羧酸,再进一步形成庚酸,庚酸通过 β -氧化形成戊酸、丙酸和乙酸 (Keith *et al.*, 1978),或者直接形成丙酸和丁酸,然后再进一步降解成乙酸 (Fina *et al.*, 1978)。而邻甲酚则在羟基对位被羧基化,形成 3-甲基-4-羟基苯甲酸,然后被辅酶 A 活化,3-甲基-4-羟基苯甲酸-辅酶 A 被还原羟基化为 3-甲基苯甲酰辅酶 A,然后通过环的还原裂解而被降解 (Heider *et al.*, 1997)。苯胺则首先羧基化形成对氨基苯甲酸,通过 4-苯甲酰辅酶 A 还原性脱氨基作用生成苯甲酸,接着被还原生成环己酸,然后通过 β -氧化途径,开环降解 (Schnell *et al.*, 1991)。杂环化合物虽然属于难降解有机物,但在厌氧条件下也可以进行降解。喹啉可被氧化为 2(1H)喹诺酮,然后再氧化为 3,4-二氢-2(1H)喹诺酮 (Johansen *et al.*, 1997)。吡啶在厌氧条件下的降解包含两步羧基化 (Claus *et al.*, 1983),首先是在 3 位上发生羧基化生成羧基吡啶,接着在 2 位上进一步羧基化生成靛红,然后在 2 位和 3 位碳原子之间发生环的断裂而进一步被矿化。这些有机物芳香环或杂环的部分断裂,形成的一些长链物质和小分子脂肪酸,可以提高废水的可生化性 (Wang *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2003)。从表 3 可以看出,厌氧条件下,喹啉的去除率大于吡啶,但根

据分子轨道法计算喹啉和吡啶的 π 电荷分布,喹啉环上的电荷密度低于吡啶环,吡啶更容易发生亲电反应而降解 (李咏梅等, 2001)。这可能是因为共基质条件改变了喹啉的降解速率。研究表明 (李咏梅等, 2002),与苯酚共基质时,喹啉和吡啶具有拮抗作用,而吡啶等的存在对喹啉则具有协同作用,导致喹啉的厌氧降解效率高于吡啶。

在缺氧状态下,由于硝酸盐的存在,苯酚的降解途径可能不同于厌氧状态 (Bakker *et al.*, 1977),酚可被还原成环己酮,然后变成己酸,再通过 β -氧化途径形成小分子脂肪酸。对甲酚的降解是通过甲基的厌氧氧化进行 (Rudolphi *et al.*, 1991; Bossert *et al.*, 1986),在酶的催化作用下,对甲酚甲基经两步羟基反应形成 4-羟基苯甲醛 (Hopper *et al.*, 1991),然后进一步形成羟基苯甲酸,再通过与苯酚类似的途径进行开环、矿化。苯胺在反硝化条件下,也是通过羧基化形成对氨基苯甲酸,通过 4-苯甲酰辅酶 A 还原性脱氨基作用生成苯甲酸途径进行降解 (Kahng *et al.*, 1991)。而氮杂环有机物的缺氧降解过程中,由于 N 原子的取代,使环易于被攻击,在邻近 N 原子的位置发生羧基化,然后再进一步氧化 (Fetzner, 1998; Johansen *et al.*, 1997)。苯胺和氮杂环有机物脱除的氨基进入废水会致使氨氮浓度升高,表 1 中缺氧出水氨氮浓度升高也印证了这一点。这也在一定程度上说明缺氧单元对有机物的降解效率比厌氧单元更高,厌氧过程多是有机物之间的相互转化。2,4-二甲酚经缺氧处理后,浓度有一定的升高,这可能是因为其它有机物降解生成 2,4-二甲酚中间产物造成的。李咏梅等 (2004) 采用厌氧-缺氧-好氧生物膜处理焦化废水,在缺氧出水中未检出 2,4-二甲酚,而在好氧出水中检出了 2,4-二甲酚。缺氧单元出水色谱图在 12.599、28.167、28.856min 处出现新的色谱峰,表明缺氧单元在降解有机物的同时,也有一些中间产物生成。

好氧条件下,苯酚通过苯酚羟化酶的作用转化成邻苯二酚,然后通过邻位或间位双加氧酶的作用而开环裂解 (Melo *et al.*, 2005)。其它酚在好氧条件下的降解途径和苯酚类似。许多好氧菌能够利用芳香族化合物作为唯一的碳源和能源 (Tziotzios *et al.*, 2005),并对其进行了较为彻底的转化和降解。苯酚、邻甲酚、对甲酚和 2,4-二甲酚含量在预曝气单元出水中浓度均低于检测限,但是预曝气出水色谱图在 3.484、6.455、7.255、47.775 和 49.585min

有新的色谱峰出现,表明在好氧降解过程中,有新的中间产物生成.废水经 MBBR 单元处理后,有机物得到进一步的转化和降解,但在 28.850min 处亦有新的色谱峰出现,生成了新的有机物.有研究表明(李咏梅等,2004),焦化废水经 A₁-A₂-O 生物膜工艺好氧段处理后有苯酚、甲酚、异喹啉和羟基喹啉的生成.

4.3 各处理单元紫外可见光谱分析

焦化废水进水和厌氧单元出水在 200 ~ 600nm 存在着较强的吸收带.在紫外光区,不饱和有机物特别是具有环状共轭体系的有机物存在 E 吸收带和 B 吸收带.E 吸收带是芳香族化合物的特征吸收带,B 吸收带亦称为精细结构吸收带,常用来辨认芳香族(包括杂芳香族)化合物(张世森,1992).苯衍生物如苯酚和苯胺等的 B 吸收带的最大波长常在 250 ~ 280nm 之间,E₂ 吸收带最大波长在 200 ~ 250nm 之间;杂芳香族化合物和多环芳烃如吡啶、喹啉、吩嗪和萘等的 B 吸收带最大波长在 280 ~ 370nm 之间,E₂ 吸收带最大波长在 250 ~ 280nm 之间(黄君礼等,1992).由以上分析可知,在系统进水中存在着大量的芳香族和杂环化合物,经厌氧处理后,在波长 200 ~ 280nm 之间吸收峰略有变化,而在 280 ~ 370nm 之间吸收峰有一定程度的下降,表明经厌氧处理后,芳香族以及杂环化合物结构发生变化,部分有机物发生开环氧化,致使 200 ~ 280nm 之间吸收峰缓慢下降.而缺氧和预曝气单元出水的吸收光谱,仅在 200 ~ 230nm 处有明显的吸收峰,230 ~ 370nm 处的吸光度明显降低,说明经缺氧和预曝气处理后,焦化废水中的大部分芳香族以及杂环化合物都得到了较完全的去除.虽然 MBBR 单元出水在 200 ~ 230nm 处的吸光度较缺氧和预曝气单元出水略有增加,但在 230 ~ 370nm 处的吸光度却有明显的下降,表明经 MBBR 单元处理后,部分有机物得到去除,部分有机物发生转化.

从图 3 还可以看出,在可见光区厌氧单元出水的吸光度较进水有明显的降低,而经缺氧和预曝气处理后,吸光度有所上升,经 MBBR 处理后,吸光度又略有下降.一般情况下,可见光区(400 ~ 800nm)的吸收意味着物质具有颜色(Sun *et al.*, 2008).在废水实际处理过程中,系统进水呈现棕褐色,经厌氧处理后,废水呈浅黄色,色度下降约 55.0%,而经后续好氧处理,废水颜色又呈现棕黄色,色度上升,与可见光吸收光谱基本一致.

5 结论(Conclusions)

1) A₁-A₂-O-MBBR 系统中,焦化废水经厌氧单元处理后,有机物得到部分降解,废水的 BOD₅/COD 值由 0.22 ~ 0.27 提高至 0.29 ~ 0.34;污染物主要在缺氧单元得到去除,其 TOC 和 TN 的去除率分别为 19.4% 和 37.9%,而氨氮浓度则升高,经后续的 MBBR 单元处理后,平均出水氨氮浓度小于 1.0 mg·L⁻¹,满足一级排放标准(GB 13456-1996).

2) 经过厌氧单元处理后,特征有机污染物喹啉、2,4-二甲酚、苯酚、对甲酚、邻甲酚、苯胺和吡啶的去除率分别为 91.4%、40.2%、30.0%、26.9%、26.3%、23.1% 和 20.2%.厌氧出水中的有机物大部分能够在缺氧段降解,苯胺、喹啉和吡啶在缺氧段全部去除,苯酚、对甲酚和邻甲酚的缺氧去除率也分别达到 93.3%、86.8% 和 81.7%,但是 2,4-二甲酚浓度升高.经预曝气单元处理后,苯酚、邻甲酚、对甲酚和 2,4-二甲酚基本被去除,进入 MBBR 处理单元的主要为难降解物质.

3) 厌氧出水可见光吸光度显著降低,废水色度降低了约 55.0%,而经后续好氧处理后,色度又有进一步的增加,表明厌氧处理可以有效去除焦化废水中的发色或助色基团,而好氧处理会生成发色或助色基团,并且好氧处理后残留有机物难以生物降解.

责任作者简介:任洪强(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事废水生物处理技术研究.

参考文献(References):

- Bakker G. 1977. Anaerobic degradation of aromatic compounds in the presence of nitrate [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1(2): 103—108
- Bossert I D, Young L Y. 1986. Anaerobic oxidation of *p*-cresol by a denitrifying bacterium [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 52(5): 1117—1122
- 陈慧,黄要红,蔡铁云.2004.固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中多环芳烃[J].*环境污染与防治*,26(1):72—74
- Chen H, Huang Y H, Cai T Y. 2004. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sample using solid-phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution & Control*, 26(1): 72—74 (in Chinese)
- Claus G, Kutzner H J. 1983. Degradation of indole by *Alcaligenes spec* [J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 4(2): 169—180
- Fetzner S. 1998. Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions [J]. *Applied*

- Microbiology Biotechnology, 49: 237—250
- Fina L R, Bridges R L, Coblenz T H, *et al.* 1978. The anaerobic decomposition of benzoic acid during methane fermentation. III. the fate of carbon four and the identification of propanoic acid [J]. Archives of Microbiology, 118: 169—172
- 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 255—282
- State Environmental Protection Administration of China, Editor Committee of Monitoring and Analysis Method for Water and Wastewater. 2002. Monitoring and Analysis Methods of Water and Wastewater (4th Edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 255—282 (in Chinese)
- 何苗, 张晓健, 瞿福平, 等. 1997. 焦化废水中芳香族有机物及杂环化合物在活性污泥法处理中的去除特性 [J]. 中国给水排水, 13(1): 14—18
- He M, Zhang X J, Qu F P, *et al.* 1997. Removal characteristics of aromatic and heterocyclic organic compounds of coke-plant wastewater treated by activated sludge process [J]. China Water & Wastewater, 13(1): 14—18 (in Chinese)
- Heider J, Fuchs G. 1997. Microbial anaerobic aromatic metabolism [J]. Anaerobe, 3: 1—22
- Hopper D J, Bossert I D, Rhodes-Roberts M E. 1991. *p*-Cresol methylhydroxylase from a denitrifying bacterium involved in anaerobic degradation of *p*-cresol [J]. Journal of Bacteriology, 173(3): 1298—1301
- 黄君礼, 鲍治宇. 1992. 紫外吸收光谱法及其应用 [M]. 北京: 中国科学技术出版社. 22—34
- Huang J L, Bao Z Y. 1992. UV Absorption Spectroscopy and its Application [M]. Beijing: China Science and Technology Press. 22—34 (in Chinese)
- 冀滨弘, 章非娟. 1998. 难降解有机污染物的处理技术 [J]. 重庆环境科学, 20(5): 36—40
- Ji B H, Zhang F J. 1998. Treatment technology of nondegradable organics [J]. Chongqing Environmental Science, 20(5): 36—40 (in Chinese)
- Johansen S S, Licht D, Arvin E, *et al.* 1997. Metabolic pathways of quinoline, indole and their methylated analogs by *Desulfobacterium indolicum* (DSM 3383) [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 47: 292—300
- Kahng H Y, Kukor J J, Oh K H. 2000. Characterization of strain HY99, a novel microorganism capable of aerobic and anaerobic degradation of aniline [J]. FEMS Microbiology Letters, 190: 215—221
- Keith C L, Bridges R L, Fina L R, *et al.* 1978. The anaerobic decomposition of benzoic acid during methane fermentation. IV. dearomatization of the ring and volatile fatty acids formed on ring rupture [J]. Archives of Microbiology, 118: 173—176
- Lee M W, Park J M. 1998. Biological nitrogen removal from coke plant wastewater with external carbon addition [J]. Water Environment Research, 70(5): 1090—1095
- 李咏梅, 顾国维, 赵建夫. 2001. 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, 29(6): 720—723
- Li Y M, Gu G W, Zhao J F. 2001. Study on anoxic biodegradation mechanism of several nitrogen heterocyclic compounds in coal coking wastewater [J]. Journal of Tongji University, 29(6): 720—723 (in Chinese)
- 李咏梅, 顾国维, 赵建夫. 2002. 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, 22(1): 34—39
- Li Y M, Gu G W, Zhao J F. 2002. Study on biodegradation characteristics of several nitrogen heterocyclic compounds in coke plant wastewater in A₁-A₂-O biofilm system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 22(1): 34—39 (in Chinese)
- Li Y M, Gu G W, Zhao J F, *et al.* 2003. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen [J]. Chemosphere, 52: 997—1005
- 李咏梅, 彭永臻, 顾国维, 等. 2004. 焦化废水中有机物在 A₁-A₂-O 生物膜系统中的降解机理研究 [J]. 环境科学学报, 24(2): 242—248
- Li Y M, Peng Y Z, Gu G W, *et al.* 2004. Degradation of organic compounds in coal coking wastewater treated by the A₁-A₂-O biofilm system [J]. Acta scientiae circumstantiae, 24(2): 242—248 (in Chinese)
- 刘锦梅, 毛云, 潘维. 2007. 顶空气相色谱法测定焦化废水中的苯系物 [J]. 云南化工, 34(2): 41—43
- Liu M M, Mao Y, Pan W. 2007. Determination of mononuclear aromatics from coking industrial waste water by head space gas chromatography [J]. Yunnan Chemical Technology, 34(2): 41—43 (in Chinese)
- Luthy R G, Stamoudis V C, Campbell J R, *et al.* 1983. Removal of organic contaminants from coal conversion process condensates [J]. Water Pollution Control Federation Journal, 55(2): 196—207
- Melo J S, Kholi S, Patwardhan A W, *et al.* 2005. Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation [J]. Process Biochemistry, 40: 625—628
- Qian Y, Wen Y B, Zhang H M. 1994. Efficacy of pre-treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater [J]. Water Research, 28(3): 701—707
- 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 2006. 生物流化床 A/O² 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析 [J]. 环境科学学报, 26(11): 1785—1791
- Ren Y, Wei C H, Wu C F, *et al.* 2006. Organic compounds analysis by GC/MS during the biological fluidized bed A/O² process of coking wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(11): 1785—1791 (in Chinese)
- Rocknek J, Strand S E. 2001. Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture [J]. Water Research, 35(1): 291—299
- Rudolph A, Tschek A, Fuchs G. 1991. Anaerobic degradation of cresols by denitrifying bacteria [J]. Archives of Microbiology, 155: 238—248
- Schnell S, Schink B. 1991. Anaerobic aniline degradation via reductive deamination of 4-aminobenzoyl-CoA in *Desulfobacterium anilini* [J].

- Archives of Microbiology, 155: 183—190
- Sun W L, Qu Y Z, Yu Q, *et al.* 2008. Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 595—601
- Tziotziou G, Teliou M, Kaltsouni V, *et al.* 2005. Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 26: 65—71
- Wang J L, Quan X C, Wu L B, *et al.* 2002. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater [J]. *Process Biochemistry*, 38: 777—781
- 王霄娥, 郑琪文, 李翠萍, 等. 2008. 介休市焦化业对当地生态环境的影响研究 [J]. *农业环境科学学报*, 27(2): 820—825
- Wang X E, Zheng Q W, Li C P, *et al.* 2008. The Influence of coking industry on local ecological environment in Jiexiu city [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 27(2): 820—825 (in Chinese)
- 汪正范. 2000. 色谱定性定量 [M]. 北京: 化学工业出版社. 168—169
- Wang Z F. 2000. Qualitative and Quantitative of chromatography [M]. Beijing: Chemical Industry Press. 168—169 (in Chinese)
- 吴高明, 刘汉杰, 陆晓华. 2008. 活性污泥法处理焦化废水 COD 不达标原因分析 [J]. *环境科学与技术*, 21(1): 62—64
- Wu G M, Liu H J, Lu X H. 2008. COD analysis of coking wastewater treatment with activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 21(1): 62—64 (in Chinese)
- 徐金球, 贾金平, 徐晓军, 等. 2004. 超声空化效应降解焦化废水中有机物的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 18(3): 344—350
- Xu J Q, Jia J P, Xu X J, *et al.* 2004. Decomposition of organic compounds of coke plant wastewater by ultrasonic cavitation [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 18(3): 344—350 (in Chinese)
- 俞汉青, 顾国维. 1992. 生物膜反应器挂膜方法的试验研究 [J]. *中国给水排水*, 8(3): 13—17
- Yu H Q, Gu G W. 1992. Experimental study on method for biological filming of microbial film reactor [J]. *China Water & Wastewater*, 8(3): 13—17 (in Chinese)
- 章非娟, 李冬生, 陈艳丽. 1998. 焦化废水处理反硝化过程中硝酸盐的降解 [J]. *给水排水*, 24(9): 30—33
- Zhang F J, Li D S, Chen Y L. 1998. Degradation of indole in denitrification process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 24(9): 30—33 (in Chinese)
- Zhang M, Tay J H, Qian Y, *et al.* 1998. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal [J]. *Water Research*, 32(2): 519—527
- 张世森. 1992. 环境监测技术 [M]. 北京: 高等教育出版社. 79—80
- Zhang S S. 1992. *Environmental Monitoring Technology* [M]. Beijing: Higher Education Press. 79—80 (in Chinese)
- 赵大传, 丛锦华, 杨厚玲. 1996. 用 GC/MS 联用分析焦化厂蒸氨废水中的有机物组成 [J]. *中国环境监测*, 12(5): 30—32
- Zhao D C, Cong J H, Yang H L. 1996. A GC/MS analysis of organic pollutants in cokeplant distilled ammonia wastewater [J]. *Environmental Monitoring in China*, 12(5): 30—32 (in Chinese)
- Zhou F R, Li X J, Zeng Z R. 2005. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 538: 63—70