

酚类化合物在焦化废水处理过程中的降解与转移*

刘显清¹ 李国保¹ 吴海珍^{2**} 张万辉³ 关清卿⁴
冯春华⁴ 吴超飞⁴ 胡 芸⁴ 韦朝海⁴

(1. 广东省韶钢钢铁集团有限公司焦化厂 韶关 512123; 2. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广州, 510006;
3. 中国科学院广州地球化学研究所珠江三角洲环境污染与控制研究中心, 广州, 510640;
4. 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 研究了 4 种烷基酚、7 种氯酚和 2 种硝基酚物质在广东韶钢钢铁集团焦化废水处理站的浓度演变与转移. 针对设计处理量为 $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 生物处理采用 A/O1/O2 工艺, 已经稳定运行 5 年的实际废水处理工程, 同一时间分别采集水样、气样与综合排泥样若干批次, 采用 GC/MS 方法分析酚类物质的浓度. 研究结果表明, 焦化废水中酚类物质在原水与各个处理工段中均存在成分与浓度的特征分布, 烷基酚类物质浓度高但容易通过生物降解去除, 氯酚和硝基酚的去除率略低, 经生物处理的出水酚类物质浓度均低于 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到了有关排放标准的要求; 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; 污泥样品能够高倍数富集氯酚类物质, 在处理与处置工艺的选择方面需要防止扩散. 酚类化合物在焦化废水处理过程中的浓度削减主要是生物阶段, 气相转移与固相转移可能构成环境风险, 未来的水处理工程需要考虑二次污染的消除问题.

关键词 环境工程, 焦化废水, 酚类物质, 二次污染, 生物处理, 浓度削减.

焦化废水在我国历史上被称为“酚氰污水”是基于两个方面的原因, 其一是废水中的主要危害成分为苯酚和氨分子, 其二是人们将污水和废水的定义模糊化. 基于科学研究的发展以及认识水平的提高, 现在看来, 焦化废水中的污染成分已经不能停留在对苯酚和氨的认识范围内, 而焦化行业作为一个典型产业, 排放的液相污染组分应当定义为废水, 与污水建立严格的区别. 任源等^[1]系统研究了焦化废水的组成并分析了水质结构特性, 指出了废水中的易降解有机物、可降解有机物和难降解有机物的分布, 认为酚类污染物是易降解有机物并且是对 COD 贡献最大的有机组分. 然而, 经过最新的研究发现, 在焦化废水中的酚类化合物种类多样, 包含可降解的挥发酚、低剂量的多元酚与杂多酚, 在废水处理过程中基于挥发性和疏水性的特点而有可能转移到气相与污泥相中.

在废水处理过程中, 酚类物质的物理化学性质和处理系统的运行条件将会决定其去向, 生物降解、挥发、吹脱和吸附作用是重要的转移途径. 大量的研究表明, 活性污泥系统对酚类物质具有较高的去除作用^[2-3]; 酚类物质具有较高的蒸汽压, 挥发与吹脱作用成为气相转移的主要原因; 由于酚类辛醇水分分配系数介于 1.5—4.8, 被活性污泥吸附到固相中成为另一种转移形式. 因此, 有必要考察各种转移行为的比例并评估其所产生的环境影响.

本研究选取 4 种甲基酚、7 种氯酚类和 2 种硝基酚类物质作为对象, 采样检测废水处理站各单元工艺出水、挥发气体和外排污泥中的含量, 建立数值分析评价.

1 材料与方 法

1.1 处理工艺、取样点与预处理

1.1.1 废水处理工艺

焦化废水处理工艺由华南理工大学设计, 在广东省韶钢钢铁集团有限公司焦化厂实施, 系统采用高

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(2008BAC32B06-1); 国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z319); 广东省科技计划项目(2009B020311001) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 020-39380502; E-mail: hzhwu2@scut.edu.cn

效的生物流化床技术作为核心技术,主要接收焦化生产过程中的蒸氨废水和化工产品生产过程中的工艺废水,设计处理能力为 $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,具体流程参见文献[4]。废水进入到废水处理站,经过除油池,将分离的气泡和油污在催化氧化器中彻底降解;然后,废水进入到集水调节池,均衡水质和水量;经过预处理的废水进入到生物处理系统;生物系统出水经混凝与沉淀分离去除部分活性污泥和悬浮物,使水质澄清后实现达标排放。

1.1.2 污泥处理工艺

湿污泥来自于生物过程中产生的有机污泥和混凝过程中产生的无机污泥。有机污泥主要是生化过程中产生的剩余污泥,无机污泥主要是混凝过程中添加的混凝剂和二沉池中的悬浮物。综合污泥经过浓缩并压滤后最终成为含水率为 75% 左右的外排污泥,将外排污泥混到锅炉燃煤中燃烧处置。

1.1.3 取样方法

采样时间为 2010 年 10 月中旬的连续 5 d (日期为: 10.15—10.19)。每天在 5 个取样点分 3 次取样混合得到各个取样点的 1 个样品,分别命名为: 废水处理站进 waters (W1)、集水调节池混合水 (W2)、厌氧池出水 (W3)、二级好氧池出水 (W4) 和混凝后总排水 (W5)。水样保存于事先用丙酮和 MilliQ 水清洗过的棕色容量瓶中。气体样品采用改装后的 TSP 大气采样器采集,颗粒物采用 $0.77 \mu\text{m}$ 孔径玻璃纤维滤纸收集。废水中有机物采用 PUF 吸附,气体采样点分别设置在除油池、厌氧池、好氧 1 池和好氧 2 池,每 12 h 取样一次。样品名称分别命名为: 除油池排气 (G1)、厌氧池排气 (G2)、好氧 1 池排气 (G3)、好氧 2 池排气 (G4)。为保证样品的代表性,采样器进样口放置于液面以上 5 cm 处,采集好样品后采用锡箔纸包好放入样品袋。外排污泥 (S) 取自于压滤机,装入棕色广口瓶中。所有样品在采集后立即放入冷库 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温保存,保存时间不超过 10 d。

1.2 化学试剂

所采用的酚类物质标样包含苯酚 (phenol)、2-甲酚 (2-cresol)、3-甲酚 (3-cresol)、4-甲酚 (4-cresol)、2,4-二甲酚 (2,4-xyleneol)、4-氯-3-甲基酚 (4-C-3-MP)、2-氯酚 (2-CP)、2,6-二氯酚 (2,6-CP)、2,4-二氯酚 (2,4-CP)、2,4,6-三氯酚 (2,4,6-TCP)、2,4,5-三氯酚 (2,4,5-TCP)、2,3,4,6-四氯酚 (2,3,4,6-TECP)、2-硝基酚 (2-NP) 和 4-硝基酚 (4-NP),每种酚的浓度都为 $2000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。回收率标样为 1-氟苯酚和 2,4,6-三溴苯酚,浓度都为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;内标采用苯酚-d10,浓度为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;这些标样都购于 Supelco 公司 (Supelco Co., USA)。样品预处理和分析过程使用的样品 (二氯甲烷、丙酮、正己烷、甲醇) 都为色谱纯,购于德国 Merck 公司 (Darmstadt, Germany)。

1.3 分析方法

1.3.1 水样萃取方法

水样不过滤而直接进行固相萃取以真实反映废水中酚类物质的含量。在进行固相萃取之前将回收率标样加入到水样中,使其在废水中的浓度达到 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过回收率验证萃取过程的准确性和校正过程中的误差,采用 CNW + 固相萃取 (美国 Bellefonte 公司) 装置富集样品。Oasis 200 mg 的 HLB 固相萃取小柱分别采用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 甲醇和 10 mL MilliQ 水以 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度净化。根据有机物含量的不同,10 mL W1 水样、10 mL W2 水样、10 mL W3 水样、200 mL W4 水样和 500 mL W5 水样以 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度流经固相萃取柱,然后采用 10 mL MilliQ 水冲洗小柱并在真空下干燥 30 min。采用 10 mL MTBE/甲醇 (9:1) 分 3 次洗脱 (4 mL、3 mL、3 mL)。洗脱液在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下用旋转蒸发器旋蒸至 2 mL,供以后的研究。

1.3.2 气体样品和污泥样品的萃取与净化

每个样品的玻璃纤维滤纸剪碎和本样品的 PUF 用抽提过的滤纸包在一起并加入 $30 \mu\text{L}$ 回收率标样,在 $46 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴采用 400 mL 二氯甲烷进行 48 h 抽提。冷冻污泥研碎后,称取 5 g,并加入 $30 \mu\text{L}$ 回收率标样,在 $46 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴采用 200 mL 二氯甲烷进行 48 h 抽提。气体样品和污泥样品的萃取液在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下用旋转蒸发器旋蒸至干并替换为正己烷溶剂。替换溶剂经过装有硅胶:氧化铝为 2:1 (V:V) 的柱子。硅胶与氧化铝活化步骤是色谱纯二氯甲烷抽提 72 h 后,于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h 活化,然后用 3% 去离子水去活化,用正己烷封存备用。首先采 15 mL 正己烷、70 mL 二氯甲烷 + 正己烷 (3:7) 的混合溶液以去除脂肪族和芳烃组分,最后采用 30 mL 甲醇冲洗得到酚类物质,得到的洗脱液用旋转蒸发器旋

蒸至 2 mL, 成为分析样品。

1.3.3 酚类物质的衍生化

采用 BSTFA 作为衍生化试剂来衍生酚类物质, 取 2 mL 净化后的样品于 10 mL 带 PTFE 盖的玻璃试管中 (KIMAX, USA) 中, 分别加入 2 mL 饱和的食盐水并用 10% 的盐酸溶液调节 $\text{pH} < 2$, 采用 6 mL 二氯甲烷分 2 次萃取, 将萃取液用氮气吹至尽干加入 200 μL 丙酮溶液, 然后依次加入 50 μL 10% 吡啶的甲苯溶液和 50 μL 2% 的 BSTFA 溶液, 在室温下静置 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。

1.3.4 仪器条件及质量控制

酚类物质的分析采用 Shimadzu GC/MS (Shimadzu 2010 QP-plus), RXI-5MS 石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。GC/MS 分析条件为: 载气: 氦气; 流速: 1 mL \cdot min $^{-1}$; 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 升温程序为: 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 上升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 在 280 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min; 进样量: 1 μL ; 分流比为 10:1。水样、气样和污泥样品的检测限分别为 0.01—0.56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0.02—0.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.01—0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用样品空白、平行样和加标回收率来控制方法和操作的准确性, 每个样品取 3 个平行样, 加标回收率为 91%—106%, 气体样品和污泥的加标回收率为 85%—116%。

2 结果与讨论

2.1 酚类物质在焦化废水中的产生与浓度

焦化废水中酚类物质来源的多样性已经被证明^[5], 由于存在高温裂解与催化过程的结合, 煤的热分解过程中能级决定了酚类分子碎片或杂多酚、多环酚以及多烷基酚等酚类中间体的同步出现。中间体的裂解产物, 除少量在反应环境中发生聚合反应外, 大量的组分以较稳定的气态脱离反应环境挥发出来, 被冷凝在焦油中形成煤热解的酚类终产物^[6], 并最终进入到焦化废水中。所检测焦化废水原水中 (W1) 主要的酚类物质为烷基酚类, 浓度在 37.17—186.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 总浓度约为 538 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯酚和硝基酚的总检出浓度分别为 4.38 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 11.84 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 与文献 [7] 的研究结果基本一致, 证明废水水质具有共性。焦化废水中酚类物质的辛醇-水分配系数 ($\lg k_{ow}$) 都在 2.5 以下, 表明酚类物质具有较好的水溶性, 因此, 在焦化生产过程中在酚类物质与水接触的过程中, 大量的酚类物质转移到水中形成了高浓度的焦化废水。

2.2 酚类物质在废水处理过程中的降解

2.2.1 工艺单元中酚类物质的浓度分析

如表 1 所示, 经过除油池后, 烷基酚类物质在 W2 中的浓度介于 19.50—98.97 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总浓度为 285.53 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯酚和硝基酚的总检出浓度分别为 2.41 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 在 W3 中烷基酚类物质的浓度介于 18.37—86.90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯酚和硝基酚的总检出浓度分别为 1.78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 酚类物质在 W2 和 W3 中的组成与在 W1 中组成相似, 说明稀释作用是浓度变化的主要原因, 厌氧过程对酚类物质的降解很困难。经过生物处理系统的两级好氧反应后, 在 W4 水样中, 烷基酚类物质的总浓度降至 45.65 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯酚和硝基酚的总检出浓度分别降为 0.1466 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.095 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于酚类物质的去除, 好氧过程是关键, 能保证处理出水中各种酚类物质的浓度低于国家废水排放标准 (GB8978—1996) 和美国废水排放标准 (The federal Clean Water Act, 33 U. S. C.) 的限值。

2.2.2 废水处理过程中酚类物质的去除率分析

在废水处理过程各个阶段和整个过程的酚类物质去除率采用以下公式计算:

$$R = [(C_{in} - C_{out}) / C_{in}] \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_{in} 是废水处理各个阶段和整个过程的进水浓度, C_{out} 是各个阶段和整个过程出水的浓度。表 2 为根据表 1 数据计算 14 种酚类化合物在预处理、生物处理、混凝处理和整个处理过程中的去除率, 其中, 预处理包括各种工艺用水汇合进入集水调节池的稀释作用以及污泥沉淀分离上清水的均和作用, 以 R_{pri} 表示; 生物处理包括厌氧水解与两级好氧处理效果的总和, 以 R_{bio} 表示, 公式 (1) 中 C_{in} 取 W2, C_{out} 取 W4; 混凝处理去除率以 R_{coa} 表示, 即公式 (1) 中 C_{in} 取 W4, C_{out} 取 W5; 整个处理过程中的去除率以 R_{tot} 表示, 即公

式(1)中 C_{in} 取 W2, C_{out} 取 W5. 从数据可以看出, 所设计的废水处理工艺对酚类化合物具有高效的去除作用, 烷基酚类物质的去除率都在 99.9% 以上, 氯酚类的去除率在 74.4% 以上, 硝基酚类的去除率在 98.8% 以上. 结合厌氧工艺与污泥吸附的分析数据, 初步判断, 烷基酚类以好氧降解去除为主, 氯酚类以厌氧降解和污泥吸附转移为主, 硝基酚类以厌氧转化结合好氧降解为主.

表 1 工艺单元中主要酚类物质的浓度

Table 1 The concentrations of phenolic compounds in various stages

| 酚类物质 | W1/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | W2/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | W3/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | W4/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | W5/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Phenol | 179.86 | 98.97 | 86.90 | 10.40 | 4.81 |
| 2-cresol | 88.26 | 42.85 | 39.89 | 6.60 | 2.68 |
| 3-cresol | 186.04 | 98.53 | 95.81 | 14.70 | 4.86 |
| 4-cresol | 47.13 | 25.68 | 24.29 | 5.88 | 2.83 |
| 2,4-xyleneol | 37.17 | 19.50 | 18.37 | 8.07 | 5.61 |
| 4-C-3-MP | 0.49×10^{-3} | 0.25×10^{-3} | 0.12×10^{-3} | 0.018 | 0.0032 |
| 2-CP | 1.13×10^{-3} | 0.66×10^{-3} | 0.41×10^{-3} | 0.023 | 0.0046 |
| 2,4-DCP | 0.35×10^{-3} | 0.17×10^{-3} | 0.15×10^{-3} | 0.063 | 0.0035 |
| 2,6-DCP | 0.046×10^{-3} | 0.021×10^{-3} | 0.0052×10^{-3} | 0.0022 | 0.0012 |
| 2,4,6-TCP | 2.63×10^{-3} | 1.21×10^{-3} | 1.01×10^{-3} | 0.012 | 0.010 |
| 2,4,5-TCP | 0.036×10^{-3} | 0.016×10^{-3} | 0.015×10^{-3} | 0.0024 | 0.0011 |
| 2,3,4,6-TECP | 0.19×10^{-3} | 0.086×10^{-3} | 0.071×10^{-3} | 0.026 | 0.022 |
| 2-NP | 5.75×10^{-3} | 2.63×10^{-3} | 0.72×10^{-3} | 0.045 | 0.036 |
| 4-NP | 6.09×10^{-3} | 3.24×10^{-3} | 0.84×10^{-3} | 0.050 | 0.038 |

生物处理是由厌氧和二级好氧组合而成的 A/O1/O2 工艺^[4]. 结合工艺, 酚类物质属于易降解物质, 在缺氧和厌氧的条件下, 苯酚首先通过羧化作用生成苯甲酸, 再进一步形成庚酸, 庚酸通过 β -氧化形成戊酸和丁酸, 然后再进一步降解为乙酸^[8-9]. 2-甲酚则在羟基对位被羧基化, 形成 3-甲基-4-羟基苯甲酸, 与辅酶 A 活化形成 3-甲基-4-羟基苯甲酰辅酶 A, 然后通过环的还原裂解而被降解^[10]; 同样, 在缺氧和厌氧条件下, 脱氯反应是氯酚微生物降解的重要途径, Medsan 等研究发现, 在厌氧条件下, 2,4,6-三氯酚依次脱去邻位氯取代基生成 2,4-二氯酚和 4-氯酚^[11]; 在缺氧条件下, 苯酚被还原成环己酮, 然后变成己酸, 再通过 β -氧化途径形成小分子脂肪酸^[12]. 4-甲基酚在酶的催化作用下经两步羟基反应形成 4-羟基苯甲醛, 然后进一步形成羟基苯甲酸, 通过与苯酚相似的途径进行开环、矿化^[13]. 在好氧的条件下, 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^[14]. 其它酚类物质在好氧条件下的降解途径与苯酚相似; 预处理和混凝的过程中, 吸附作用是酚类物质去除的主要机理, 有机物的辛醇-水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 越大越易被吸附到颗粒物中^[15], 氯酚具有较高 $\lg K_{ow}$ (2.15—4.81), 在废水处理过程中更趋向于富集到污泥中.

表 2 酚类化合物在预处理、生物处理、混凝和废水处理整个过程中的去除率(%)

Table 2 The removals of phenolic compounds in various stages and total treatment(%)

| 酚类物质 | R_{pri} | R_{bio} | R_{coa} | R_{tot} |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| phenol | 45.0 | 99.99 | 53.75 | 100.00 |
| 2-cresol | 51.4 | 99.98 | 59.39 | 99.99 |
| 3-cresol | 47.0 | 99.98 | 66.94 | 100.00 |
| 4-cresol | 45.5 | 99.77 | 51.87 | 99.99 |
| 2,4-xyleneol | 47.5 | 99.59 | 30.48 | 99.97 |
| 4-C-3-MP | 49.0 | 92.80 | 82.22 | 98.72 |
| 2-CP | 41.6 | 65.15 | 80.00 | 99.30 |
| 2,4-DCP | 51.4 | 62.94 | 94.44 | 97.94 |
| 2,6-DCP | 54.3 | 89.52 | 45.45 | 94.28 |
| 2,4,6-TCP | 54.0 | 99.01 | 16.67 | 99.17 |
| 2,4,5-TCP | 55.6 | 85.00 | 54.17 | 93.12 |
| 2,3,4,6-TECP | 54.7 | 69.77 | 15.38 | 74.42 |
| 2-NP | 54.3 | 98.29 | 20.00 | 98.83 |
| 4-NP | 50.4 | 98.38 | 24.00 | 98.82 |

2.2.3 废气中酚类物质的浓度

表 3 列出了酚类化合物在除油池(G1)、厌氧池(G2)、好氧 1 池(G3)、好氧 2 池(G4) 排出气体样品中的检出浓度. G1 代表原水, 温度约为 50 °C, 其蒸发主要受污染物挥发性及组分浓度的控制, 很明显, 烷基酚的挥发占主导地位; 在生物处理厌氧水解阶段 G2, 发现苯酚(phenol)、3-甲酚(3-cresol) 和 4-氯-3-甲基酚(4-C-3-MP) 的挥发量比较大, 每一种组分均能检测到; 两级好氧池的挥发量能够表现出明显的特征, 即高浓度的苯酚挥发量大, 不易降解的组分如 3-甲酚(3-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、2,4-二甲酚(2,4-xyleneol)、4-氯-3-甲基酚(4-C-3-MP) 及 2-氯酚(2-CP) 容易被空气带出, 其它组分由于浓度较低, 挥发的绝对量较小.

挥发量还与酚类物质的物理化学性质有关, 酚类物质的辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$) 介于 1.50—2.35 之间, 表明酚类物质容易挥发进入大气^[16]. 与酚类物质相比, 氯酚和硝基酚类物质的辛醇-水分配系数较大(2.15—4.81), 更容易吸附于有机相而降低了挥发的可能性. 在生物处理各阶段, 气体样品中酚类物质的浓度并不与相对应的处理系统中酚类物质的浓度相一致, 这可能和工艺的运行参数(曝气量、水力停留时间)和溶液的 pH、温度等因素有关.

近年来, 有研究^[17-18] 强调污水处理厂排放的挥发性和半挥发性有害气体的环境污染问题, 但焦化废水处理工程的环境危害性更大, 目前没有得到研究与关注. 根据工程现场检测与若干工程的统计经验数据, 基于相同处理量 G1、G2、G3、G4 点位风量的比例约为 0.1:0.5:30:10, 因此, 排出气相污染物的主要污染源是好氧反应器. 未来的处理工程需要根据污染源强的重要程度配套设计废气处理设施, 降低大气扩散作用带来的环境风险.

表 3 酚类化合物在废气样品中的浓度

Table 3 The concentrations of phenolic compounds in various gas samples

| 酚类物质 | G1/(ng·m ⁻³) | G2/(ng·m ⁻³) | G3/(ng·m ⁻³) | G4/(ng·m ⁻³) |
|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| phenol | 2010.8 | 114.90 | 156.31 | 62.41 |
| 2-cresol | 99.76 | 1.28 | 0.94 | 0.16 |
| 3-cresol | 440.16 | 29.48 | 18.95 | 2.28 |
| 4-cresol | 300.82 | 7.19 | 7.40 | 1.06 |
| 2,4-xyleneol | 67.76 | 0.86 | 7.92 | 0.92 |
| 4-C-3-MP | 21.18 | 34.56 | 48.33 | 12.88 |
| 2-CP | 11.30 | 4.30 | 5.66 | 2.15 |
| 2,6-DCP | 0.83 | 0.54 | 0.94 | 0.52 |
| 2,4-DCP | 1.06 | 0.69 | 1.44 | 1.26 |
| 2,4,6-TCP | 1.22 | 0.88 | 1.84 | 1.25 |
| 2,4,5-TCP | 0.45 | 0.16 | 0.26 | 0.10 |
| 2,3,4,6-TECP | 1.48 | 0.80 | 1.60 | 0.83 |
| 2-NP | 1.53 | 0.42 | 1.64 | 0.44 |
| 4-NP | 1.36 | 0.38 | 1.80 | 0.60 |

2.2.4 外排泥中酚类物质的检出

表 4 列出了外排污泥中各种酚类物质的浓度, 5 种烷基酚、7 种氯酚和 2 种硝基酚类物质的加标浓度分别是 3.29、9.16 和 1.74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 氯酚和硝基酚表现出较高的浓度. 除苯酚外, 烷基酚类物质的浓度较低, 这与酚类物质的辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$) 相一致. 其中, 2,3,4,6-四氯酚污泥中的浓度最高为 1.98 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 由 2,3,4,6-四氯酚的辛醇-水分配系数为 4.81 表明, 其容易吸附于颗粒物上而不易被微生物所降解. 外排污泥中氯酚的浓度(9.16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 处于美国(1.14—10.28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和英国(9.8—60.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 市政污泥的浓度之间^[19-20], 但高于加拿大市政污泥(0.41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和韩国工业废水污泥(0.34—3.85 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 的限值浓度^[21-22]. 由于氯酚能够形成二噁英类物质^[23-24], 所以必须加强污泥处理处置的安全性研究.

表 4 酚类化合物在外排污泥中的含量

Table 4 The concentrations of phenolic compounds in dewatered sludge

| 酚类物质 | 浓度/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\lg K_{ow}$ |
|--------------|---------------------------------------|--------------|
| phenol | 2.40 | 1.50 |
| 2-cresol | 0.15 | 1.98 |
| 3-cresol | 0.28 | 1.98 |
| 4-cresol | 0.18 | 1.97 |
| 2,4-xyleneol | 0.28 | 2.35 |
| 4-C-3-MP | 1.88 | 3.10 |
| 2-CP | 0.36 | 2.15 |
| 2,6-DCP | 0.89 | 2.57—2.86 |
| 2,4-DCP | 0.84 | 3.08 |
| 2,4,6-TCP | 1.77 | 3.69 |
| 2,4,5-TCP | 1.44 | - |
| 2,3,4,6-TECP | 1.98 | 4.10—4.81 |
| 2-NP | 0.46 | 1.78 |
| 4-NP | 1.28 | 1.90 |

3 结论

(1) 焦化废水中酚类物质是特征污染物,其形态多样,浓度分布范围广泛,其中,烷基酚类占绝对的浓度优势,总浓度为 $\times 10^2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 数量级,氯酚和硝基酚等杂酚的检出浓度为 $\times 10^1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 数量级。

(2) 厌氧和好氧组合而成的 A/O1/O2(总水力停留时间为 64 h) 的处理工艺对酚类物质的去除率很高,烷基酚几乎完全去除,除了四氯酚去除率为 74.42% 以外,其它酚类的去除率均大于 90%。

(3) 废水处理工程过程中检测到酚类物质从气相转移与污泥相转移的组分,取决于废水本底浓度与该有机物的化学性质如辛醇-水分配系数,并受温度、搅拌等物理条件影响,应考虑控制的方案。

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] Sarfaraz S, Thomas S, Tewari U K, et al. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor [J]. Water Research, 2004, 38(4): 965-971
- [3] Ramos A F, Gomez M A, Hontoria E, et al. Biological nitrogen and phenol removal from saline industrial wastewater by submerged fixed-film reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1/2): 175-183
- [4] 韦朝海,贺明和,吴超飞,等. 生物三相流化床 A/O²组合工艺在焦化废水处理中的工程应用 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1107-1112
- [5] 张伟,韦朝海,彭平安,等. A/O/O 生物流化床处理焦化废水中酚类组成及降解特性分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 253-238
- [6] Gavalas G R. Coal Pyrolysis. New York: Elsevier, 1982, 1139
- [7] Marianna C. Determination of selected organic pollutants in ground water—A method of analysis [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2002, 11(2): 91-97
- [8] Keith C L, Bridges R L, Fina L R, et al. Anaerobic decomposition of benzoic-acid during methane fermentation. 4. De-Aromatization of Ring and volatile fatty-acids formed on ring rupture [J]. Archives of Microbiology, 1978, 118(2): 173-176
- [9] Fina, L R, Bridges R L, Coblenz T H, et al. Anaerobic decomposition of benzoic-acid during methane fermentation. 3. fate of carbon four and identification of propanoic acid [J]. Archives of Microbiology, 1978, 118(2): 169-172
- [10] Heider J, Fuchs G. Microbial anaerobic aromatic metabolism [J]. Anaerobe, 1997, 3(1): 1-22
- [11] Madsen T, Aamand J. Anaerobic transformation and toxicity of trichlorophenols in a stable enrichment culture [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58(2): 557-561
- [12] Rudolphi A, Tschsch A, Fuchs G. Anaerobic degradation of cresols by denitrifying bacteria [J]. Archives of Microbiology, 1991, 155(3): 238-248
- [13] Hopper D J, Bossert I D, Rhodes-Roberts M E. P-cresol methylhydroxylase from a denitrifying bacterium involved in anaerobic degradation of P-Cresol [J]. Journal of Bacteriology, 1991, 173(3): 1298-1301
- [14] Melo J S, Kholi S, Patwardhan A W, et al. Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2): 625-628
- [15] Pham T T, Proulx S. PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River [J]. Water Research, 1997, 31(8): 1887-1896

- [16] Byrns G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2001, 35(10): 2523-2533
- [17] Hamoda M F. Air pollutants emissions from waste treatment and disposal facilities [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2006, A41: 77-85
- [18] Cheng W H, Hsu S K, Chou M S. Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: Legal regulations and costs of control [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 88(4): 1485-1494
- [19] Webber M D, Lesage S. Organic contaminants in Canadian municipal sludge [J]. *Waste Manage Res*, 1989, (7): 63-82
- [20] Jacobs L W, O'Connor G A, Overcash M A, et al. Effects of trace organics in sewage sludges on soil-plant systems and assessing their risk to humans // Page A L, Logan T J, Ryan J A (eds). *Land Application of sludge Food Chain Implication* [M]. Chelsea: Lewis Publishers Inc, 1987. 101-143
- [21] Bright D A, Healey N. Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(1): 39-49
- [22] Ju J H, Lee I S, Sim W J, et al. Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(3): 441-447
- [23] Hoekstra E J, De Weerd H, Deleer E W B, et al. Natural formation of chlorinated phenols, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in soil of a Douglas Fir forest [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(15): 2543-2549
- [24] Öberg L G, Rappe C. Biological formation of PCDD/Fs from chlorophenols [J]. *Chemosphere*, 1992: 2543-2549

The degradation and transfer of phenolic compounds during the treatment processes of coking wastewater

LIU Xianqing¹ LI Guobao¹ WU Haizhen^{2*} ZHANG Wanhui³ GUAN Qingqing⁴
 FENG Chunhua⁴ WU Chaofei⁴ HU Yun⁴ WEI Chaohai⁴

(1. Coke Plant of Shaoguan Iron & Steel Co. LTD., Shaoguan, 512123, China; 2. School of Biological Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 4. 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

Phenolic compounds (PCs) are the major pollutants in coking wastewater and it is meaningful to understand in treatment process. In order to evaluate the efficiency of coking wastewater treatment plant and the environmental risk, the variations of alkylphenols, chlorophenols and nitrophenols were studied. Samples of five kinds wastewater, four kinds gases and one kinds dewatered sludge were collected from the plant, which had been in stable operation for five years. The A/O1/O2 system was applied in the biological stage with the processing capacity of 2000 m³·d⁻¹. The analysis were extracted by solid phase extraction (aqueous samples) or Soxhlet extraction (gas and sludge samples). Qualitative and quantitative analyses were performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). These results indicated that the compositions and concentrations of PCs in coking wastewater and treated effluents have specific characters. Alkylphenols were the dominated compounds in wastewater, but they can be biodegraded easily. Chlorophenols and nitrophenols' concentrations were in the μg·L⁻¹ level and their removal rates were low. The concentrations of PCs in the final effluent were lower than 5 μg·L⁻¹, below the discharge standard level. The selected PCs were also determined in the gas samples. Due to the influence by the concentrations of PCs in wastewater and their physical-chemical properties, the detected concentrations in gas were greatly difference. The distribution of PCs in gas samples from Songshan coking plant of Shaoguan showed an explicit health-risk. Chlorophenols were enriched in the sludge samples, which indicated that dewatered sludge from Songshan coking plant of Shaoguan should be treated carefully. PCs were mainly removed in the biological stage, but some of these compounds could transfer into the air and sludge. Therefore, the control of secondary pollution should be considered in the future.

Keywords: environmental engineering, coking wastewater, phenolic compounds, secondary pollution, biological treatment, reduction of concentration.