

煤炭气化焦化废水的微生物处理技术现状

刘建伟¹, 谌伦建^{1*}, 薛中会², 邢宝林¹, 徐冰¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003;

2. 河南理工大学物理化学学院, 河南 焦作 454003)

摘要:重点介绍了微生物处理技术在煤气化及焦化废水处理中的应用, 简单介绍了煤炭地下气化可能造成地下水污染中有机物组分以及所造成有机污染的微生物处理方法。

关键词:废水; 微生物处理技术; 煤气化; 焦化; 煤炭地下气化

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0028-04

Current status of biological treatment processes in coal gasification and coking wastewater

LIU Jian-wei¹, CHEN Lun-jian^{1*}, XUE Zhong-hui², XING Bao-lin¹, XU Bing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;

2. School of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The application of biological processes in coal gasification and coking wastewater treatment are highlighted. The organic pollutants in groundwater caused by underground coal gasification and the microbial treatment to control the pollution are introduced as well.

Key words: wastewater; biological processes; coal gasification; coking; underground coal gasification

我国能源资源“富煤、贫油、少气”的特点决定了我国煤化工产业发展优势。21世纪以来国际原油价格不断高涨且我国石油对外依存度持续升高, 2013年已达到58.1%。因此发展先进煤炭气化和液化技术, 制取煤基液体/气体燃料及化工产品, 是保证我国能源安全的重要途径。煤炭气化液化用水量非常大, 日产1 200万m³煤制天然气, 年耗水量达3 364万m³; 100万t/a的焦化工程, 年耗水量为62万m³[1]; 煤制油吨产品消耗煤炭3~4t, 消耗水资源8~12t; 煤化工项目建设往往需配套数十亿吨的大型煤炭基地, 每年消耗数千万吨的水资源[2], 同时排放大量化工废水, 若处理不当将制约煤化工产业发展。

煤炭地下气化是直接在地面将煤炭转化成气体燃料或原料的过程, 其实质也是煤炭气化。煤炭地下气化可以减少燃煤SO₂、CO₂、粉尘、粉煤灰等污染排放, 并可减少建井及煤炭生产过程中煤矸石、矿井水及废气等排放, 被誉为“绿色”开采技术。由于煤炭地下气化具有良好的经济和环境效益, 且能开采废弃矿井残留煤、低品位煤炭及深部难采煤等, 近年

来国内外进行了大量工业性试验和研究。但煤炭地下气化粗煤气可能进入岩石孔隙裂隙、气化残渣留存地下等, 可能对地下水造成污染, 被认为是最为严重的与煤炭地下气化有关的潜在环境风险[3], 甚至影响煤炭地下气化的推广应用。

1 气化、焦化废水组分及水质特点

煤炭焦化污水中污染物主要有酚、氨、氰、硫化氢和烃等, 煤经地面气化合成氨、醇、烃等物质的污水中含有醇、酸、酮、醛、酯等有机污染物[4]。煤化工综合废水中COD一般在5 000 mg/L左右, 氨氮在200~500 mg/L[5]。焦化废水中酚类化合物占有有机物组分的85%, 地面气化废水中酚类可占总COD的60%~70%。废水中酚类、多环芳烃类都在我国水污染物优先控制黑名单之列, 属于典型难降解工业有机污染物。气化及焦化废水的处理以生化法为主, 学者们从微生物、反应器及工艺流程等方面着手, 进行了大量研究。

煤炭地下气化对地下水造成污染的有机物主要为单环和多环芳香类、酚类化合物, 其中多环芳烃主

收稿日期: 2014-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51174077); 教育部博士点基金项目(20124116110002)

作者简介: 刘建伟(1988-), 男, 硕士生; 谌伦建(1959-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为煤炭地下气化与洁净煤技术, 通讯联系人, 0391-3987085, ljchen136@163.com。

要为萘、蒽、菲及其衍生物,酚类主要为苯酚、甲酚、二甲酚等。国外研究煤炭地下气化有机污染物组分与此相似^[6-7]。本文中对烟煤地下气化模拟实验发现,地下气化对地下水的有机污染物可达100余种,且多为脂肪烃、多环芳烃、酚和苯及其衍生物等。地下水有机污染的处理有物理法、化学法、水力法、抽出处理法及生物修复法,其中原位生物修复技术处理好、环境影响小、费用低,被认为是最有前途的地下水污染修复方法。所使用的菌种可以是地下水环境中原有细菌、外来菌种或基因工程菌,处理方法也分为好氧处理和厌氧处理^[8]。因此,地面气化及焦化废水的微生物处理方法对处理煤炭地下气化造成的地下水有机污染具有借鉴意义。

2 地面气化、焦化废水的生物处理技术

2.1 生物强化技术

生物强化技术是向生物处理系统中投加具有特定功能的微生物,增强对目标污染物的降解能力,在煤化工废水处理中得到广泛应用。

朱顺妮等^[9]分离出1株能以喹啉为唯一碳源、氮源、能源生长的菌株QL2。该菌株在喹啉初始浓度150 mg/L时,经8 h将喹啉完全降解,14 h内总有机碳(TOC)去除率达70%。QL2还能降解苯酚、邻苯二酚、萘、吡啶、吡啶等有机物。

Chen等^[10]用内生真菌*Phanerochaete liquidambari*降解氮杂环吡啶,研究显示以吡啶为唯一碳源、氮源,吡啶最佳质量浓度为100 mg/L时,经120 h吡啶降解率为41.7%;当增加外源物质(植物凋落物)时,吡啶降解率在60 h内达到99.1%。

Geng等^[11]以活性污泥为菌源,分离出1株醋酸钙不动杆菌EDP3,可降解苯酚、苯、乙苯等有机物。最适生长温度为25℃,可降解1 000 mg/L的含酚废水。国内外对苯酚及酚类降解菌的筛选进行了

大量研究,得到多种高效微生物资源,如类产碱菌(*Alcaligenes faecalis*)、根瘤菌(*Rhizobium*)、长矛杆菌(*Funalia trogii*)、芽孢杆菌(*Bacillus brevis*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)、恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)等^[12-17]。

2.2 固定化微生物技术

固定化微生物技术是通过化学或物理手段将游离微生物固定在载体上,以提高微生物密度并保持其活性。其优点在于可选择性地固定优势菌种,保持高效菌种数量,增强固定细胞抗毒性,有效去除氨氮和某些难降解有机物,有利于反应器的固液分离。

Liu等^[18]从活性污泥中分离出苯酚降解菌*Acinetobacter sp.* XA05和*Sphingomonas sp.* FG03,并用聚乙烯醇(PVA)固定化处理,进行固定化菌种和悬浮相菌种对苯酚的降解实验。在30℃,pH 7.2,苯酚初始质量浓度800 mg/L的条件下,经35 h苯酚降解率都达到95%,固定处理后的细菌比以悬浮相存在的细菌具有更宽的pH和温度耐受范围,且固定化处理后在4℃下保存50 d对苯酚的降解率仍能达到93%,而悬浮相细菌在10 d后降解率开始下降,50 d后对苯酚几乎不能降解。

王坤等^[19]用焦化废水对活性污泥进行驯化,分离出2株优势菌TYZ-1和TYZ-2,用海藻酸钠包埋法固定后处理焦化废水。当COD起始质量浓度低于600 mg/L时COD降解率在90%以上,COD质量浓度1 200 mg/L时降解率达到62%,COD质量浓度1 500 mg/L时降解率很低。

周春雨^[20]用生物活性炭技术处理苯酚,苯酚首先被活性炭快速吸附,再通过微生物降解被彻底去除,使活性炭得到再生。微生物经苯酚驯化后,在室温、水力停留时间22 h、进水苯酚和COD浓度分别为550 mg/L和1 350 mg/L时,降解率分别为99.9%和97.0%,该技术在苯酚进水浓度和处理效

(上接第27页)

[22] Kitaura R, Seki K, Akiyama G, et al. Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, 42(4): 428-431.

[23] Yang J, Yu Q, Zhao Q, et al. Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 161: 154-159.

[24] Wang Z, Zhang B, Zhang Y, et al. A family of porous magnets, [M₃(HCOO)₆] (M = Mn, Fe, Co and Ni) [J]. *Polyhedron*, 2007, 26(9/10/11): 2207-2215.

[25] 王哲明. 多孔磁体甲酸盐[M₃(HCOO)₆] (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺/Zn²⁺)的研究[J]. *分子科学学报*, 2008, 24

(2): 75-86.

[26] Ren X, Sun T, Hu J, et al. Highly enhanced selectivity for the separation of CH₄ over N₂ on two ultra-microporous frameworks with multiple coordination modes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 186: 137-145.

[27] Ma S, Sun D, Wang X S, et al. A Mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(14): 2458-2462.

[28] Lee K, Isley W C, Dzubak A L, et al. Design of a metal-organic framework with enhanced back bonding for separation of N₂ and CH₄[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(2): 698-704. ■

率方面比常规的全混式活性污泥装置分别提高 4 倍和 10 倍以上。

2.3 生物流化床技术

生物流化床是以砂、焦炭、活性炭等颗粒材料为载体,自下而上通入水流,使载体处于流化状态,微生物在载体上生长附着。生物流化床单位容积反应器内微生物浓度高、耐冲击负荷能力强、传质效率高、处理效果好且占地面积小,能够处理难降解有机废水。

韦朝海等^[21]用生物三相流化床研究生物处理系统各个单元结构在焦化废水处理中的降解特性及耦合关系。结果表明,厌氧流化床能有效提高焦化废水的可生化性,废水的 BOD_5/COD_{Cr} 平均值从 0.30 提高到 0.45;一级好氧流化床能高效降解有机污染物,对 COD_{Cr} 和酚的平均去除率分别达到 87.8% 和 99.9%;二级好氧流化床对氨氮去除率达到 89.9%,出水氨氮质量浓度稳定在 15 mg/L 以下。

Wang 等^[22]用带有磁性的介孔氧化硅纳米粒子固定化漆酶,在磁性稳定流化床(MSFB)中降解酚类污染物,当流速为 450 mg/h 时,苯酚降解率高达 99%,40 h 后降解率下降为 91.5%。该作者认为介孔氧化硅纳米粒子在降解过程中起到了催化作用。

Gholamreza 等^[23]用移动床序批式反应器(MSBR)降解苯酚,进水苯酚质量浓度达到 3 000 mg/L 时,经 24 h 能将苯酚完全降解。MSBR 的最佳水力停留时间(HRT)是 40 h,苯酚的临界承载率是 83.4 g/(m³·h),苯酚降解率达 99%。

2.4 活性污泥法工艺的发展

活性污泥法可分为好氧处理和厌氧处理。好氧处理是在游离氧存在时好氧微生物将有机污染物彻底降解为 CO_2 、 H_2O 等,但产生的大量生物污泥需进一步处理,中低浓度有机废水($BOD_5 < 500$ mg/L),采用好氧处理有机污染物去除率可达 90% 以上。厌氧处理是在无氧条件下厌氧微生物将废水中的有机物分解为小分子物质。煤化工废水中的喹啉、吡啶、吡啶、联苯等,好氧条件下难以被微生物利用,先进行厌氧处理可实现难降解有机物的去除。

韩洪军等^[24]采用厌氧/好氧/生物脱氮/混凝沉淀工艺处理煤气化废水。工艺厌氧段采用两级厌氧处理,一级厌氧塔容积负荷较高,COD 去除率较高;二级厌氧塔处理效果稳定,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。4 个多月的调试运行表明,当进水平均 COD 2 141 mg/L,总

酚 391 mg/L,氨氮 92 mg/L 时,出水 $COD < 100$ mg/L,总酚 < 10 mg/L,氨氮 < 15 mg/L。

李雪平等^[25]针对河南义马气化厂废水处理问题对 BioDopp 工艺开展中试试验,分析试验效果发现,BioDopp 工艺对废水的处理与厂内 SBR 工艺相比效果显著, COD 、 NH_3-N 、总酚、总油的去除率分别达到 98.45%、99.30%、99.90%、99.32%; COD 、 NH_3-N 、总氮、总酚、总油的出水质量浓度分别为 77.51、1.16、98.00、1.21、1.19 mg/L。该工艺出水水质稳定,相对原有工艺每年节省费用 450 万元以上。

3 煤炭地下气化造成的地下水有机污染及生物处理技术

煤炭地下气化技术是将处于地下的煤炭进行有控制燃烧,通过对煤的热作用和化学作用产生可燃气体的过程^[26],具有安全性好、污染少、投资小、成本低、效率高、见效快等优点,但是可能由于煤层地质条件、水文条件、气化工艺以及燃空区高温形成的覆岩垮落带与断裂带,致使煤气逸散或地下水涌入造成污染^[27-29],其中有机污染物种类与地上煤气化废水中有机污染物相似。

美国政府于 1995—1996 年对煤炭气化污染点进行地下水曝气结合生化修复处理。曝气可使苯挥发出来,并为好氧菌提供氧气。本土细菌由磷铵培养,试验中通过抽取地下水使地下空气流通、输送营养并控制生物量,整个试验区内苯的浓度大幅降低,工程实施 2 个月后苯的浓度降低超过 80%。

刘淑琴等^[30]用水解酸化-好氧生物接触氧化工艺处理褐煤地下气化废水,废水中 COD_{Cr} 为 3 000 ~ 7 000 mg/L, BOD_5 为 1 200 ~ 2 500 mg/L,油质量浓度 100 ~ 200 mg/L,挥发酚为 220 ~ 250 mg/L。在 pH 5 ~ 6,水力停留时间 8 ~ 10 h,温度 20 ~ 25℃ 的条件下, BOD_5/COD_{Cr} 由 0.434 提高至 0.619,废水可生化性显著提高。处理后 COD_{Cr} 去除率达到 95.64%,出水水质达到二级排放标准。

4 结语

我国水资源相对短缺,煤化工项目多集中或靠近煤炭产地,处于西部及北部地区,这些地区污染接纳水体有限,生态环境恶化已经成为制约我国及地方经济社会发展的重要障碍。煤化工废水的处理是工业污水处理的重点与难点,其废水 COD 、氨氮含量高,难降解有机物多。煤炭地下气化技术是一种

理想的低碳能源技术,该过程可能对地下水造成有机污染,其有机污染物种类和性质与地上气化及焦化废水中有机物相似。因此,微生物处理技术可能是处理煤炭地下气化对地下水有机污染的有效方法。

根据目前煤化工废水微生物处理技术的发展及应用,微生物处理技术仍将是煤化工废水处理的主要方法,应继续加强研究:①废水中难降解有机物高效优势菌种培育构造及其商品化,推广应用高效降解菌。②开发新的技术、工艺、设备,发展厌氧生物处理技术,以降低能耗。煤化工废水污染物浓度高、有毒有害,可能抑制微生物活性,工艺间的组合运用成为发展趋势。③完善地下水污染监测体系,积极开展地下水污染控制与修复研究工作,以进一步处理煤炭地下气化造成的地下水有机污染。

参考文献

- [1] 张庆琼,党维勤,陈正新,等. 煤化工项目水土保持准入条件[J]. 中国水土保持科学,2010,8(3):99-103.
- [2] 杨晔,姜华. 我国煤化工废水零排放的实践困境与出路[J]. 煤化工,2012,(5):26-29.
- [3] Krzysztof Kapusta, Krzysztof Stanczyk, Marian Wiatowski, et al. Environmental aspects of a field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the experimental mine Barbara in Poland[J]. Fuel, 2013, (113):196-208.
- [4] 潘连生. 关注煤化工的污染及防治[J]. 煤化工,2010,(1):1-6.
- [5] 孟冬冬. 论当代煤化工废水处理工艺的现状与发展方向[J]. 中国石油和化工标准与质量,2011,31(4):44-45.
- [6] Marcin Lutynski, Tomasz Suponik. Hydrocarbons removal from underground coal gasification water by organic adsorbents[J]. Physicochem Probl Miner Process, 2014, 50(1):289-298.
- [7] 刘淑琴,周蓉,曾艳菊,等. 煤炭地下气化焦油析出特性[J]. 中国矿业大学学报,2013,42(2):271-277.
- [8] 张海斌. 浅谈地下水污染的生物修复技术[J]. 地下水,2012,34(3):92-93.
- [9] 朱顺妮,刘冬启,樊丽,等. 嗜酸降解菌 *Rhodococcus* sp. QL2 的分离鉴定及降解特性[J]. 环境科学,2008,29(2):488-493.
- [10] Chen Y, Xie X G, Ren C G, et al. Degradation of *N*-heterocyclic indole by a novel endophytic fungus *Phomopsis liquidambari* [J]. Bioresource Technology, 2013, 129:568-574.
- [11] Geng A, Soh A E W, Lim C J, et al. Isolation and characterization of a phenol-degrading bacterium from an industrial activated sludge [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 71(5):728-735.
- [12] Bai J, Wen J P, Li H M, et al. Kinetic modeling of growth and biodegradation of phenol and m-cresol using *Alcaligenes faecalis* [J]. Process Biochemistry, 2007, 42(4):510-517.
- [13] Wei G H, Yu J F, Zhu Y H, et al. Characterization of phenol degradation by *Rhizobium* sp. CCNWTB701 isolated from *Astragalus chrysopteru* in mining tailing region [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1):111-117.
- [14] Bayramoglu Gulay, Gursel Ihsan, Tunali Yagmur, et al. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(10):2685-2691.
- [15] Arutchelvan V, Kanakasabai V, Elanggovan R, et al. Kinetics of high strength phenol degradation using *Bacillus brevis* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1/2/3):216-222.
- [16] Saravanan P, Pakshirajan K, Saha P. Biodegradation of phenol and m-cresol in a batch and fed batch operated internal loop airlift bioreactor by indigenous mixed microbial culture predominantly *Pseudomonas* sp. [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18):8553-8558.
- [17] Juang Ruey-Shin, Tsai Shang-Yuan. Growth kinetics of *Pseudomonas putida* in the Biodegradation of single and mixed phenol and sodium salicylate [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 31(2):133-140.
- [18] Liu Y J, Zhang A N, Wang X C. Biodegradation of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp. XA05 and *Sphingomonas* sp. FG03 [J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 44(2/3):187-192.
- [19] 王坤,刘永军. 活细胞固定化技术在焦化废水生物处理中的应用试验[J]. 环境科技,2009,22(4):25-27.
- [20] 周春雨. 活性炭生物技术处理苯酚研究[D]. 大连:大连理工大学,2009.
- [21] 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.
- [22] Wang F, Hu Y R, Guo C, et al. Enhanced phenol degradation in coking wastewater by immobilized laccase on magnetic mesoporous silica nanoparticles in a magnetically stabilized fluidized bed [J]. Bioresource Technology, 2012, 110:120-124.
- [23] Gholamreza Moussavi, Maryam Mahmoudi, Behnam Barikbin. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MS-BR [J]. Science Direct, 2009, 43:1295-1302.
- [24] 韩洪军,李慧强,杜茂安,等. 厌氧/好氧/生物脱氨工艺处理煤化工废水[J]. 中国给水排水,2010,26(6):75-77.
- [25] 李雪平,蔡少华,苗建林. BioDopp 工艺在鲁奇气化炉废水处理上的应用研究[J]. 河南化工,2012,29(11):46-49.
- [26] Friedmann S J, Upadhye R, Kong F-M. Prospects for underground coal gasification in carbon-constrained world [J]. Energy Procedia, 2009, 1(1):4551-4547.
- [27] 陆银龙,王连国,唐芙蓉. 煤炭地下气化过程中温度-应力耦合作用下燃空区覆岩裂隙演化规律[J]. 煤炭学报,2012,37(8):1292-1298.
- [28] 刘淑琴,周蓉,潘佳,等. 煤炭地下气化选址决策及地下水污染防治[J]. 煤炭科学技术,2013,41(5):23-27.
- [29] Liu S Q, Liu J H, Yu L. Environmental benefits of underground coal gasification [J]. Journal of Environmental Sciences, 2002, 14:284-288.
- [30] 刘淑琴,李金刚,杨宁,等. 基于水解酸化工艺的煤地下气化废水处理[J]. 煤炭科学技术,2010,38(1):111-117. ■