

煤制气废水厌氧处理技术研究进展与机理解析

朱 昊,李双涛,刘汉飞,黄益平,黄晶晶,倪嵩波

(中建安装集团有限公司,江苏南京 210000)

[摘要] 煤制气废水的污染物含量高、毒性大且抑制性强,在自然环境中降解难度较大,如处理不当会给生态环境和人体健康造成极大影响。煤制气废水的处置也成为煤化工企业绿色安全生产面临的主要瓶颈。厌氧生物技术具备有机负荷高、运行能耗低且资源可回收等多重优势,在煤制气废水处理领域表现出良好的应用前景。根据煤制气废水的来源及水质特点,着重分析了用于处理煤制气废水的主要厌氧生物技术,如传统厌氧消化、上流式厌氧污泥床、厌氧生物滤池、厌氧膨胀颗粒污泥床和厌氧流化床,总结了各生物处理体系对总酚等典型水质指标和特征污染物的去除率。此外,以煤制气废水中的酚类化合物、含氮杂环化合物和多环芳烃为特征污染物,阐述其在厌氧环境下的迁移转化路径和微生物降解机理。最后从厌氧反应器的参数优化(水力停留时间、回流比)、污染物厌氧转化路径的多元分析和外源厌氧强化机理(如直接种间电子传递)方面出发,对煤制气废水的厌氧处理进行展望。

[关键词] 厌氧;煤制气废水;煤化工;废水处理

[中图分类号] X703;TU992.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2022)08-0043-08

Research progress and mechanism analysis of anaerobic treatment technology for coal gasification wastewater

ZHU Hao ,LI Shuangtao,LIU Hanfei,HUANG Yiping,HUANG Jingjing,NI Songbo

(China Construction Industrial & Energy Engineering Group Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

Abstract: Coal gasification wastewater is characterized by high pollutant content, high toxicity and strong inhibition, which is more difficult to degrade in the natural environment and can cause great impact on ecological environment and human health if not treated properly. The disposal of coal gasification wastewater has become the main bottleneck of green and safe production in coal chemical enterprises. Anaerobic biotechnology has many advantages of high organic load, low energy consumption and resource recovery, and shows good application prospects in coal gasification wastewater treatment. Based on the source and water quality of coal gasification wastewater, the main anaerobic biological technologies used to treat coal gasification wastewater, such as traditional anaerobic digestion, up-flow anaerobic sludge blanket, anaerobic biofilter, expanded granular sludge bed and anaerobic fluidized bed, were analyzed. The typical water quality indexes such as total phenol and removal rates of characteristic pollutants in each biological treatment system were summarized. In addition, phenolic compounds, nitrogenous heterocyclic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in coal gasification wastewater were used as characteristic pollutants, and their transformation pathways and microbial degradation mechanisms in anaerobic habitats were elaborated. Finally, the anaerobic treatment of coal gasification wastewater was prospected in terms of parameter optimization of anaerobic reactor(e.g., hydraulic retention time, reflux ratio), multivariate analysis of anaerobic transformation pathways, and exogenous anaerobic enhancement mechanisms(e.g., direct interspecies electron transfer).

Key words: anaerobic; coal gasification wastewater; coal chemical industry; wastewater treatment

我国以煤炭作为主要消费资源^[1]。推动煤炭清洁安全高效利用是“十四五”我国现代煤化工产业发展的

基本要求^[2],而煤制天然气(简称煤制气)在国家能源转型中将起到越来越重要的作用。煤制气废水的处置

[基金项目] 中建安装 2020 年度科技研发计划(第一批,AZ-2020-05);南京市建设系统科技计划项目(Ks2116)

问题成为煤化工企业绿色安全生产的瓶颈。

煤制气废水是一种典型的高浓度有机废水,其中酚类(如苯酚)、含氮杂环类(如喹啉、吡啶、吡啶)、多环芳烃类(如萘)等污染物含量高、毒性大且抑制强^[3]。煤制气废水中的特征污染物很难自然降解,污染物的高效低耗处理是煤制气企业健康发展的重要环节。煤制气废水的典型处理工艺流程如图1所示,包括煤制气废水的预处理、生物处理、深度处理、中水回用和盐的资源化利用。

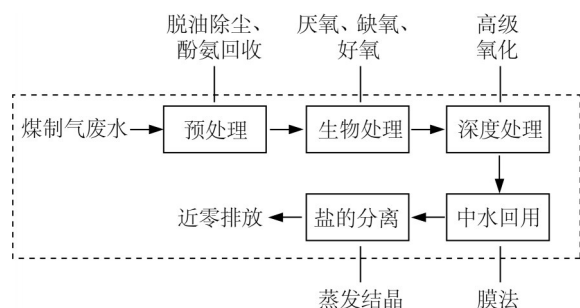


图1 煤制气废水典型处理工艺流程

Fig. 1 Typical process flow of coal gasification wastewater treatment

预处理过程主要进行废水的脱油除尘和酚氨回收,随后进入生物处理单元,完成大部分污染物的去除;深度处理过程可实现难生物降解物质的进一步脱除,再利用膜法进行中水回用,最后通过蒸发结晶分离废水中的盐资源。其中,厌氧生物技术因有机负荷高、运行能耗低且资源可回收等多重优势,成为国内外废水处理领域的研究热点^[4]。经过培养的厌氧微生物能降解水中的酚类、含氮杂环类和多环芳烃类等污染物^[5-7],使得厌氧生物技术在煤制气废水处理中也得以广泛应用。分析用于煤制气废水处理的主要厌氧生物技术,阐述污染物在厌氧生境下的迁移转化规律,会为新型煤制气废水厌氧生物处理技术的构建提供重要支撑。笔者对煤制气废水的来源进行简要介绍并列举了典型煤制气废水的水质,着重分析了煤制气废水厌氧处理的典型技术及污染物去除机理,同时对煤制气废水厌氧处理技术进行展望。

1 煤制气废水的来源和水质

煤制气废水产自以煤为原料加工天然气的过程,包括各工段的洗气水、洗涤水等,废水水质与气化技术的选取有密切联系。根据煤原料形态、气化温度、气化压力等的不同,煤制气技术主要分为粉煤气化技术、水煤浆气化技术、固定床加压气化技术

等。粉煤气化技术和水煤浆气化技术在高温气化环境下产生的废水有机污染程度较低,氨氮和氰化物含量较高^[8]。以鲁奇碎煤加压气化炉和英国燃气-鲁奇(BGL)碎煤熔渣气化炉为代表的固定床加压气化技术产生的废水水质更为复杂,处理难度较大。经脱酚蒸氨处理后内蒙古某厂BGL炉和黑龙江、云南某厂鲁奇炉的废水水质见表1。

表1 典型煤制气产生的废水水质

Table 1 Typical wastewater quality from coal gasification production

项目	内蒙古某厂BGL炉 ^[9]	黑龙江某厂鲁奇炉 ^[10]	云南某厂鲁奇炉 ^[11]
COD/(mg·L ⁻¹)	3 500~4 500	2 000~3 000	6 995~8 425
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	800~1 000	600~800	3 715~4 496
总酚/(mg·L ⁻¹)	650~750	400~700	929~1 280
挥发酚/(mg·L ⁻¹)	300~450	50~150	—
氨氮/(mg·L ⁻¹)	100~250	100~150	266~439
pH	6.0~7.5	6.5~7.5	7.34~7.82

由表1可见,BGL炉产生的废水COD在3 500~4 500 mg/L,鲁奇炉产生废水的COD可高达8 425 mg/L,COD占比较高的污染物为酚类化合物。对于此种高COD废水,采用厌氧生物及其强化技术进行处理具有较大的优势。

2 煤制气废水厌氧处理技术

厌氧生物处理技术运行成本低,且能回收甲烷资源,处理高COD废水时具有较大的技术优势。针对煤制气废水的厌氧生物处理,国内外科学家做了大量的研究。不同类型的厌氧处理技术包括传统厌氧消化、上流式厌氧污泥床(UASB)、厌氧生物滤池(AF)、厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB)和厌氧流化床等。各厌氧技术在煤制气废水处理中的应用情况见表2。

UASB、AF、EGSB和厌氧流化床的示意图见图2。

2.1 传统厌氧消化

传统厌氧消化技术的出现可追溯到17世纪60年代,V. HELMONT发现有机物腐烂过程伴生可燃气体^[29]。经300余年的发展,传统厌氧消化仍应用于各类废水处理中。传统厌氧消化的批次试验常用于煤制气废水厌氧处理机理的早期探索。有研究者选取苯酚、喹啉、吡啶等作为煤制气废水中的典型特征污染物,摇瓶试验结果显示,喹啉和吡啶的厌氧速率常数随底物浓度的提高先增加后减小,且喹啉的厌氧降解速率高于吡啶,而适宜质量浓度的苯酚

表2 不同厌氧技术在煤制气废水处理中的应用

Table 2 Application of different anaerobic technologies in coal gasification wastewater treatment				
技术类型	项目	去除率/%	规律	文献
传统厌氧消化	吡啶	78.6	苯酚共代谢最佳质量浓度为200 mg/L	[12]
	喹啉、吡啶	100、100	小球藻最佳质量浓度为100 μg/L	[13]
	总酚	85	优化水力停留时间(HRT)为48 h,转速为80 r/min	[14]
UASB	COD、总酚	40.7、35.2	甲醇共代谢利于污染物去除,但水质冲击对酚类化合物的降解性能影响较大	[15]
	总酚	60	分点进水的两级UASB系统可提高污染物去除效能	[10]
	COD、总酚	37、36	升流式水解酸化池可形成颗粒污泥,UASB反应器内微生物种类较多	[16]
	COD、总酚	38、40	Fe ₃ O ₄ 有利于形成弱碱性和低氧化还原电位环境,强化厌氧系统的电子转移	[17]
AF	COD、总酚	62、60	淀粉共代谢方式可提高污染物去除效能	[18]
	COD、总酚	—	COD/硝态氮(NO ₃ ⁻ -N)、HRT和出水回流比的最佳值为6.36、24 h、1.0	[19]~[22]
	COD、总酚	—	沼气回流可实现低HRT下污染物的高效去除,最佳填料密度为34.29 kg/m ³	[23]~[24]
EGSB	COD、总酚	51.9、41.7	通过投加葡萄糖缩短EGSB的启动周期	[25]
厌氧流化床	COD	96	颗粒活性炭的初期吸附与微生物的厌氧降解对污染物的去除起主要作用	[26]
	苯酚	99.9	COD负荷超过10 kg/(m ³ ·d)对系统影响较大	[27]
	COD	93.1	工艺采用三级串联厌氧流化床与微生物燃料电池	[28]

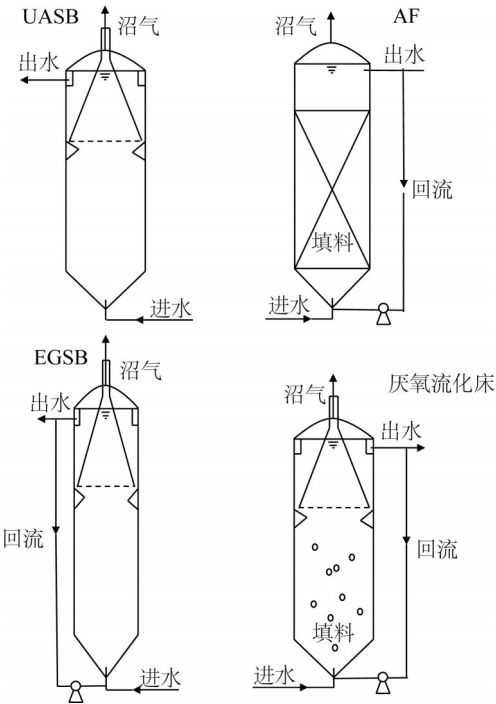


图2 用于煤制气废水处理的厌氧反应器

Fig. 2 Anaerobic reactors for coal gasification wastewater treatment

(200 mg/L)对吡啶的厌氧降解有促进作用,此时吡啶去除率为78.6%^[12]。相比苯酚共代谢强化污染物去除的研究,Jinxin SHI等^[13]用小球藻粉作为煤制气废水厌氧处理的共代谢物质进行摇瓶试验,对反应边界条件进行良好控制。与未添加小球藻粉的对照组相比,100 μg/L的小球藻能增加厌氧污泥胞外聚合物中色氨酸蛋白和多糖的含量,提高厌氧微生物的多样性和丰富度,完全去除喹啉和吡啶。共代谢过程中,微生物通过利用底物的碳源和能源,实现同

一介质中其他有机物的去除。而随着研究的不断深入,基于传统厌氧消化的其他外源强化过程(如Fe₃O₄厌氧外源强化过程)引起了学者的关注,该过程与厌氧共代谢遵循不同的反应机理。康珍^[14]构建了完全混合式厌氧消化反应器处理人工模拟煤制气废水,经厌氧强化反应器处理后,HRT为48 h、搅拌转速为80 r/min时,总酚去除率为85%;向厌氧体系投加Fe₃O₄时,系统内的产甲烷菌实现了由氢营养型向乙酸营养型的转变,同时酚类降解菌的相对含量有所增加;该研究者从效能观察和菌群辨识水平分析了Fe₃O₄的功能,但未深入剖析外源物质在厌氧体系电子传递中的作用。另有研究表明^[30-31],Fe₃O₄等导电类物质能促进厌氧体系直接种间电子传递(DIET)的形成,加速污染物的降解和甲烷的生成,为深入阐述Fe₃O₄对煤制气废水的厌氧强化机理指明了很有前景的方向。虽然采用共代谢或添加Fe₃O₄等方式可强化传统厌氧消化过程,但投加外源物质的经济性和长期稳定性有待进一步探讨。

2.2 UASB技术

作为第二代厌氧反应器的典型,UASB已成功应用于煤制气废水的厌氧处理过程。由于煤制气废水具有污染物浓度高、毒性高的特点,工程应用时UASB对废水COD和总酚的去除率分别<20%、26%;向煤制气废水中投加甲醇时,废水经UASB处理后COD和总酚的去除率均明显提升,可分别达到40.7%、35.2%,且系统的产甲烷性能有明显提升,但以甲醇共代谢增强的UASB反应器在面对煤制气废水水质冲击时难以维持稳定的总酚去除效能^[15]。

两级 UASB 系统能控制进水流入第一级反应器和第二级反应器的比例,起到调节进水负荷的作用,部分进水流入第一级反应器,另一部分进水连同第一级反应器出水一起流入第二级反应器。相比污水全部进入第一级反应器,该种方式减少了进水中有毒物质对第一级反应器的冲击,改善了第一级反应器的出水效果。一级出水与部分污水混合进入二级反应器,相当于对直接进入第二级反应器的污水进行稀释。通过调节总进水分分配的比例,可实现多级 UASB 反应器对污染物的高效稳定去除^[10]。此外,有学者通过前置水解酸化池来减轻 UASB 的处理负荷。李达^[16]对比了填料复合水解酸化池+UASB 与升流式水解酸化池+UASB 处理煤制气废水的效能,结果表明,升流式水解酸化池+UASB 组合工艺对 COD 和总酚的去除率更高,主要得益于系统内升流式水解酸化池颗粒污泥的形成和 UASB 反应器内微生物种类的多样性。近年来,不少学者将目光聚焦于 Fe_3O_4 在厌氧电子转移中的应用。葛小利^[17]构建了 UASB 小试连续流反应器考察 Fe_3O_4 对厌氧处理系统的影响,研究发现,添加的 Fe_3O_4 可使厌氧系统 COD 和总酚的去除率分别提高约 9%、10%, Fe_3O_4 有利于系统形成弱碱性和低氧化还原电位环境,强化厌氧系统的电子转移。不难看出,以 UASB 为基础的反应系统在煤制气废水的厌氧处理中有良好的应用前景,而通过外源物质强化 UASB 系统对污染物的去除及甲烷产量同步提升仍有较大的改善空间。

2.3 AF 技术

相比于 UASB,AF 内部填有固体填料,具有出水回流系统,可利用厌氧微生物在填料表面的附着作用形成厌氧生物膜。AF 生物固体浓度高、有机负荷大,且运行管理方便,在煤制气废水厌氧处理领域有着良好应用。李雅婕^[18]针对煤制气废水结合 UASB 特征构建了具有三相分离功能的 AF 系统,考察厌氧生物滤池对废水的处理效能。结果表明,AF 处理低浓度煤制气废水时,COD 和总酚的去除率分别为 50%、80%;将进水浓度提至煤制气废水的实际浓度时,系统的废水处理效能明显下降,研究者随后的试验表明出水回流和共代谢手段可改善污染物的去除效果。国外学者也对附载三相分离器的 AF 系统进行了研究。2006 年 A. RAMAKRISHNAN 等^[19]证实了 AF 在煤制气废水中应用的可行性,随后该团队考察了 COD/ NO_3^- -N、HRT 和

出水回流比对 AF 处理模拟煤制气废水效能的影响,确定了上述参数最优值分别为 6.36、24 h 和 1.0,且发现 2.5 倍的进水有机负荷未对反应系统造成不可逆的影响^[20-22]。2012 年,A. RAMAKRISHNAN 等^[23]探讨了沼气回流对 AF 处理煤制气废水效能的影响,结果表明,在沼气回流的条件下,低 HRT(0.33 d)的 AF 系统仍可实现 92% 的 COD 去除率。此后其考察了 AF 填料密度对煤制气废水厌氧处理效果的影响,发现填料密度为 34.29 kg/m^3 有利于酚类化合物的去除^[24]。然而,厌氧生物滤池长期运行后内部的固体填料易堵塞,引发系统故障。

2.4 EGSB 技术

EGSB 是第三代厌氧生物反应器。与 UASB 不同之处在于 EGSB 反应器设置出水回流系统,具有污泥粒径大、有机负荷高等优势,在煤制气废水厌氧处理领域有良好的应用前景。于广欣等^[25]以煤制气废水为试验用水考察了 EGSB 反应器的厌氧处理性能,通过投加葡萄糖的方式缩短 EGSB 的启动周期;当反应器处于稳定运行状态时,进水 COD 和总酚质量浓度分别为 1 200~1 500、280~320 mg/L,经 EGSB 处理 48 h 后,出水 COD 和总酚分别为 500~800、150~200 mg/L。研究者指出,EGSB 良好的废水处理性能有利于减轻后续工艺的压力。与 UASB 相比,EGSB 系统外循环回流过程虽然会造成更多的动力消耗,但反应器负荷也明显提高,可弥补回流的动力损失。

2.5 厌氧流化床技术

厌氧流化床的填料大部分处于流化状态,克服了 AF 易堵塞的难题,且处理效果好、占地面积小,成为废水厌氧生物处理领域的研究焦点。M. T. SUIDAN 等^[26]开发了以颗粒活性炭为载体的厌氧流化床体系并考察其处理煤制气废水的效能,发现颗粒活性炭的初期吸附与微生物的厌氧降解对污染物的去除起到主要作用,当进水 COD 负荷为 $0.75 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,厌氧流化床体系的 COD 去除率约为 96%,出水中几乎检测不到苯酚。研究者进一步证实了厌氧流化床在煤制气废水厌氧处理中的可行性,当 COD 负荷为 $4.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,COD 去除率超过 94%,苯酚去除率高达 99.9%^[27]。然而面对 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的高 COD 负荷时,厌氧流化床对煤制气废水的处理效率大打折扣。近年来有学者开发了厌氧流化床与微生物燃料电池的组合工艺,同时分析接种液、pH 和温度等对煤制气废水处理效能的影响^[28]。笔

者也发现,三级串联厌氧流化床与微生物燃料电池的组合工艺运行5 d时COD去除率约为93.1%,微生物燃料电池的基础研究是煤制气废水处理和新能源领域结合的有益尝试。然而,应用厌氧流化床技术处理煤制气废水时,启动阶段生物膜的快速形成和动力消耗的降低仍存在一定挑战。

综上可知,针对煤制气废水的厌氧处理,UASB、AF、EGSB和厌氧流化床具有各自的特点,而采用何种技术处理该类废水,应综合考虑废水水质特点、后续工艺衔接、场地实际情况、业主资金要求等。

3 煤制气废水中典型特征污染物的去除机理

酚类化合物是煤制气废水中的主要污染物,COD占比往往超过50%。此外,作为煤制气废水中其他类特征污染物,含氮杂环化合物和多环芳烃引起研究者的格外关注。掌握酚类化合物、含氮杂环化合物和多环芳烃的厌氧去除机理对指导煤制气废水的高效降解具有重要作用,研究者考察了这些特征污染物在传统厌氧消化、UASB等过程的去除路径及微生物作用机理。

3.1 酚类化合物

王伟^[15]探讨了UASB厌氧强化工艺处理煤制气废水效能,并对酚类化合物的厌氧降解途径进行分析。常见的酚类化合物厌氧降解路径如图3所示。

由图3可知,作为多数酚类化合物厌氧降解的中间产物,苯甲酰辅酶A是该过程的限速因子。研究表明,苯基磷酸盐、4-羟基苯甲酸和4-羟基苯甲酰辅酶A是苯酚向苯甲酰辅酶A厌氧转化过程所需的代谢产物^[32]。如图3所示,邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚和对苯二酚厌氧降解的区别主要在于羧化阶段和苯甲酰化阶段。以甲酚类污染物为例,邻、间甲酚的厌氧羧化过程有CO₂的参与,而苯甲酰化阶段苯环上甲基的去除或保留会影响后续生成挥发性脂肪酸的种类。酚类化合物的厌氧降解过程中碳原子数量最终有所减少,经开环断链后,生成C₁~C₅挥发性脂肪酸,进一步转化为CH₄和CO₂。

为深入了解酚类化合物在复杂生境下的微生物降解机理,Benteng WU等^[33]构建了UASB反应器考察酚类化合物的去除机理,并分析喹啉对去除酚类化合物的影响。通过分析微生物群落结构,发现进水不加喹啉时,*Syntrophus*(26.95%)是反应体系的优势细菌菌属,而古菌*Methanofollis*、*Methanolinea*和*Methanothrix*的比

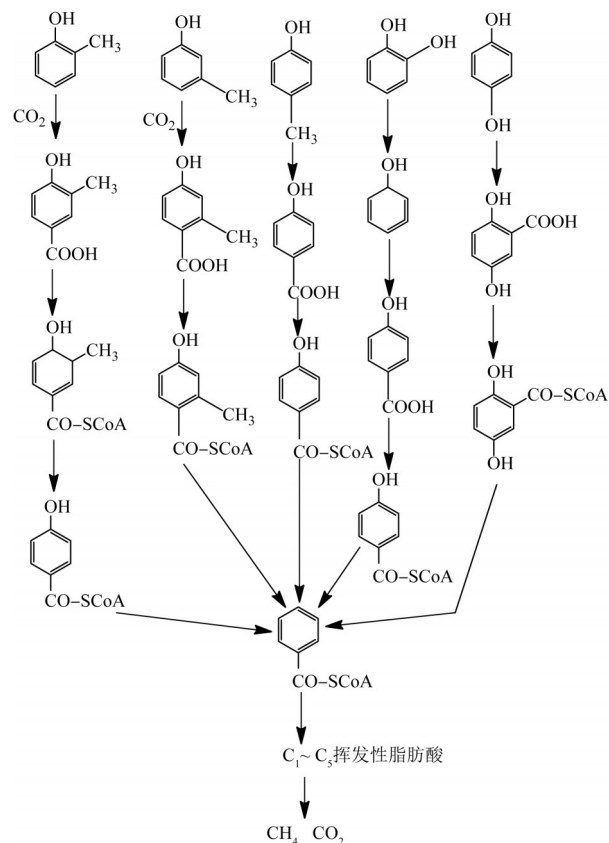


图3 酚类化合物的厌氧降解路径

Fig. 3 Anaerobic degradation pathways of phenolic compounds

例分别为52.69%、21.50%、21.28%,这些菌属对酚类化合物的厌氧代谢过程具有重要作用。随进水中喹啉浓度的增加,UASB系统微生物群落结构发生明显改变:*Syntrophus*比例逐渐减少,*Syntrophorhabdus*比例较显著增加,*Methanothrix*比例大幅提高,而*Methanofollis*比例降幅较大。以上结果显示,酚类化合物的微生物降解机制在喹啉存在的复杂生境下发生明显改变,并形成以*Syntrophorhabdus*和*Methanothrix*为主的厌氧互营代谢关系。

3.2 含氮杂环化合物

针对煤制气废水中的含氮杂环化合物,研究者探讨了传统厌氧消化过程典型物质的厌氧降解特性。Jingxin SHI等^[34]选取喹啉、吡啶和吡咯作为特征污染物,以聚氨基酯和铁-铜载聚氨基酯为外源强化物质,分析3种物质的厌氧降解规律。喹啉、吡啶和吡咯的厌氧降解路径见图4。

由图4可知,喹啉和吡啶遵循相似的厌氧降解规律:首先氮位结合一个氢,且氮邻位上的碳结合一个甲基;随后为开环过程,喹啉先开氮环后开苯环,

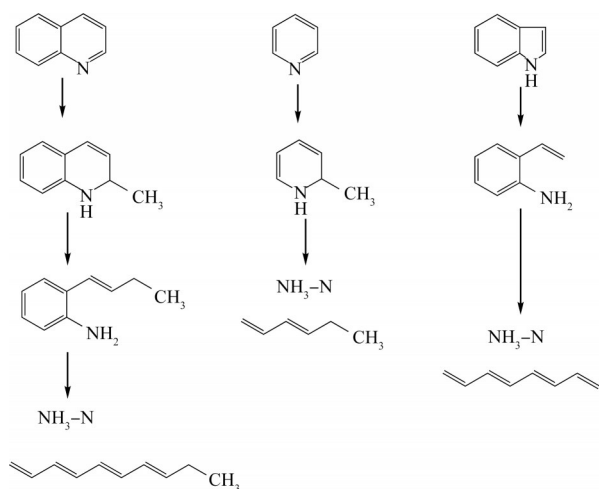


图4 喹啉、吡啶和吲哚的厌氧降解路径

Fig. 4 Anaerobic degradation pathways of quinoline, pyridine and indole

而吡啶仅开氮环。与喹啉、吡啶不同,吲哚的厌氧降解直接进行碳氮键断裂,然后进行苯环的开环过程。不难看出,喹啉、吡啶和吲哚最终的厌氧降解产物为氨氮和烯烃。除探讨喹啉、吡啶和吲哚的去除路径,研究者也分析了铁-铜载聚氨酯强化含氮杂环化合物的电子传递机理。经过连续160 d的试验,铁-铜载聚氨酯可明显提高含氮杂环化合物的降解效果。铁-铜载聚氨酯形成的泥膜结构有利于微生物的生长定殖,同未添加载体的反应器相比,铁-铜载聚氨酯载体提高了 *Zoogloea*、*Sphingobium*、*Anaeromyxobacter* 等微生物的丰度。此外,面对高有机负荷时,铁-铜载聚氨酯系统的抗冲击负荷能力更强,且该系统出水的急性生物毒性值更小。研究者指出铁-铜载聚氨酯载体在含氮杂环化合物厌氧降解过程中起到电子传递的作用,铁-铜载聚氨酯能介导含氮杂环化合物的厌氧降解,传递的电子可能用来促进 CO_2 的甲烷化进程,或实现 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的还原过程。

3.3 多环芳烃

多环芳烃是煤制气废水中典型的特征污染物,具有致癌、致畸和致突变效应^[35]。作为最简单的多环芳烃,萘由2个苯环组成,研究者发现采用厌氧微生物修复萘污染很有前景^[36]。掌握萘的厌氧迁移转化规律对分析其他类型多环芳烃的有效去除具有重要的指导作用。对于萘的厌氧降解路径,有学者采用 ^{13}C 示踪技术对萘的中间产物进行分析,2-萘甲酸的存在表明发生了羧化反应^[37]。J. FOGHT^[38]对多环芳烃的厌氧迁移转化途径进行汇总。萘的降解路径见图5。

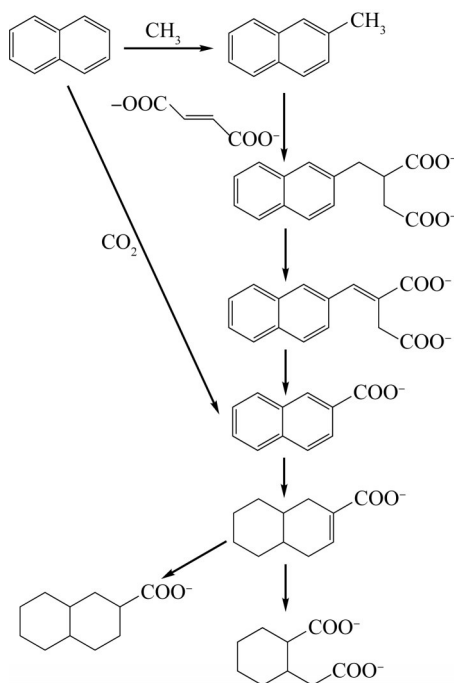


图5 萘的厌氧降解路径

Fig. 5 Anaerobic degradation pathways of naphthalene

由图5可知,除直接羧化外,萘可发生甲基化反应生成2-甲基萘,通过引入延胡索酸实现2-甲基萘的羧化过程,然后经脱氢、断链反应生成2-萘甲酸,随后2-萘甲酸进一步加氢、断链产生终端产物。从厌氧细菌的角度分析,变形菌门和厚壁菌门的细菌可降解萘^[39]。如图5转化路径可知,萘酸化合物是萘厌氧降解的重要中间产物,而 *Clostridium* 具有降解萘酸化合物的功能^[40]。除细菌外,部分古菌也能降解萘或甲基萘,如 *Methanosaeta* 和 *Methanoculleus*^[41]。

4 展望

基于传统厌氧消化技术的特点,研究者构建了UASB、AF、EGSB和厌氧流化床等系统,应用于煤制气废水的厌氧处理过程,使污染物的去除效率得到明显提升。研究者推断了酚类化合物、含氮杂环化合物和多环芳烃可能的厌氧迁移转化路径,识别降解此类典型特征污染物的关键厌氧微生物。

目前,煤制气废水的厌氧处理技术研究成效显著,但仍有很大的发展空间,未来可加强以下方面的研究:(1)厌氧反应器的参数优化。针对UASB、EGSB等工艺,通过优化HRT、回流比等参数,建立不同参数条件的优化数据库,为煤制气废水高效厌氧生物处理提供数据支撑。(2)污染物厌氧转化路径的多元分析。结

合煤制气废水中其他特征污染物的物理化学特征,分析复杂生境下污染物的降解路径,全面剖析污染物的迁移转化特性。(3)外源厌氧强化的机理探讨。除目前广泛研究的 Fe_3O_4 厌氧外源强化物质,未来可进一步开发其他类型的导电物质,如生物炭、颗粒活性炭、铁碳材料复合体等,分析导电物质利用自身导电性传递电子的能力,研究导电物质通过吸附来固定微生物聚集体的稳定性,进一步阐述导电物质的自身特性(如比表面积、导电性、表面官能团等)与微生物电子传递之间的关系,探索DIET在煤制气废水厌氧处理中的可能性,从而促进导电物质介导典型特征污染物的厌氧互营产甲烷过程,实现废水中污染物的有效削减和甲烷化效率的明显提升。

参考文献

- [1] CHEN Hao, GENG Haopeng, LING Huiting, et al. Modeling the coal-to-gas switch potentials in the power sector: A case study of China[J]. *Energy*, 2020, 192: 116629.
- [2] 谢克昌. “十四五”期间现代煤化工发展还存在制约因素[J]. *中国石油企业*, 2020(9): 11-12.
XIE Kechang. There are still constraints to the development of modern coal chemical industry during the 14th Five-Year Plan [J]. *China Petroleum Enterprise*, 2020(9): 11-12.
- [3] ZHU Hao, HAN Yuxing, XU Chunyan, et al. Overview of the state of the art of processes and technical bottlenecks for coal gasification wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637/638: 1108-1126.
- [4] KUMAR A, SAMADDER S R. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: A review[J]. *Energy*, 2020, 197: 117253.
- [5] GHATTAS A K, FISCHER F, WICK A, et al. Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment[J]. *Water Research*, 2017, 116: 268-295.
- [6] SHI Jingxin, XU Chunyan, HAN Yuxing, et al. Enhanced anaerobic degradation of nitrogen heterocyclic compounds with methanol, sodium citrate, chlorella, spirulina, and carboxymethylcellulose as co-metabolic substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121496.
- [7] 王鸣, 吴海珍, 刘雷, 等. 厌氧条件下不同共基质对焦化污泥降解多环芳烃的影响[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(3): 510-516.
WANG Ming, WU Haizhen, LIU Lei, et al. Effects of different co-substrates on the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by coking sewage sludge under anaerobic condition[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(3): 510-516.
- [8] 张占梅, 付婷. 煤制气废水处理技术研究进展综述[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(10): 29-33.
ZHANG Zhanmei, FU Ting. Progress in treatment technologies for coal gasification wastewater[J]. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(10): 29-33.
- [9] JIA Shengyong, HAN Hongjun, ZHUANG Haifeng, et al. The pollutants removal and bacterial community dynamics relationship within a full-scale British Gas/Lurgi coal gasification wastewater treatment using a novel system[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 103-110.
- [10] WANG Wei, HAN Hongjun, YUAN Min, et al. Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5454-5460.
- [11] XU Weichao, ZHANG Yuxiu, CAO Hongbin, et al. Metagenomic insights into the microbiota profiles and bioaugmentation mechanism of organics removal in coal gasification wastewater in an anaerobic/anoxic/oxic system by methanol[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 106-115.
- [12] 徐鹏. 煤气废水杂环与多环芳烃化合物生物降解及抑制性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
XU Peng. Research on biodegradability and inhibitory properties of heterocyclic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [13] SHI Jingxin, ZHENG Mengqi, ZHANG Zhengwen, et al. Enhanced anaerobic degradation of quinoline and indole with dried *Chlorella pyrenoidosa* powder as co-metabolic substance [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 124909.
- [14] 康珍. 完全混合式厌氧生物膜法处理煤制气含酚废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
KANG Zhen. Research on treatment of phenol wastewater in coal gasification by completely mixed anaerobic biofilm process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [15] 王伟. 厌氧强化工艺处理煤制气废水中酚类化合物效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
WANG Wei. Research on treatment efficiency of phenolic compounds in coal gasification wastewater by enhanced anaerobic process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [16] 李达. 水解酸化-UASB工艺处理煤制气废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
LI Da. Research on hydrolysis acidification-UASB process treating coal gasification wastewater[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [17] 葛小利. Fe_3O_4 纳米颗粒强化厌氧降解煤制气废水中酚污染物的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
GE Xiaoli. Research on anaerobic degradation of phenolic pollutants in coal gasification wastewater by magnetite nanoparticles [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [18] 李雅婕. 厌氧强化工艺处理煤气化废水中酚降解和产甲烷效能的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
LI Yajie. Research on treatment efficiency of phenol degradation and methane production in coal gasification wastewater by enhanced anaerobic process[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.

- [19] RAMAKRISHNAN A, GUPTA S K. Anaerobic biogranulation in a hybrid reactor treating phenolic waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1488-1495.
- [20] RAMAKRISHNAN A, GUPTA S K. Effect of COD/NO₃⁻-N ratio on the performance of a hybrid UASB reactor treating phenolic wastewater [J]. *Desalination*, 2008, 232(1/2/3): 128-138.
- [21] RAMAKRISHNAN A, GUPTA S K. Effect of hydraulic retention time on the biodegradation of complex phenolic mixture from simulated coal wastewater in hybrid UASB reactors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1/2): 843-851.
- [22] RAMAKRISHNAN A, GUPTA S K. Effect of effluent recycling and shock loading on the biodegradation of complex phenolic mixture in hybrid UASB reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3745-3753.
- [23] RAMAKRISHNAN A, SURAMPALLI R Y. Performance of anaerobic hybrid reactors for the treatment of complex phenolic wastewaters with biogas recirculation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129: 26-32.
- [24] RAMAKRISHNAN A, SURAMPALLI R Y. Effect of media packing density on the performance of anaerobic hybrid reactors for the treatment of complex phenolic wastewater [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 140(2): 04013005.
- [25] 于广欣, 张振家, 纪钦洪, 等. EGSB-接触氧化法处理碎煤加压气化废水试验研究 [J]. *工业水处理*, 2014, 34(2): 55-59.
YU Guangxin, ZHANG Zhenjia, JI Qinhong, et al. Experimental study on the treatment of wastewater from crushed coal pressuring and gasification by EGSB-contact oxidation process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(2): 55-59.
- [26] SUIDAN M T, SIEKERKA G L, KAO Shuwen, et al. Anaerobic filters for the treatment of coal gasification wastewater [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1983, 25(6): 1581-1596.
- [27] NAKHLA G F, SUIDAN M T. Anaerobic toxic wastes treatment: Dilution effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 42(1): 71-86.
- [28] 徐娜. 厌氧流化床微生物燃料电池组处理工业废水 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
XU Na. The industry wastewater using anaerobic fluidized bed microbial fuel cell [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2015.
- [29] 吴云. 餐厨垃圾厌氧消化影响因素及动力学研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
WU Yun. Study on influence factors and kinetics in anaerobic digestion of kitchen wastes [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [30] LI Lei, XU Ying, DAI Xiaohu, et al. Principles and advancements in improving anaerobic digestion of organic waste via direct inter species electron transfer [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 148: 111367.
- [31] WANG Zixin, WANG Tengfei, SI Buchun, et al. Accelerating anaerobic digestion for methane production: Potential role of direct inter species electron transfer [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111069.
- [32] HARWOOD C S, BURCHHARDT G, HERRMANN H, et al. Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1998, 22(5): 439-458.
- [33] WU Benteng, WANG Jing, HU Zhenhu, et al. Anaerobic biotransformation and potential impact of quinoline in an anaerobic methanogenic reactor treating synthetic coal gasification wastewater and response of microbial community [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121404.
- [34] SHI Jingxin, XU Chunyan, HAN Yuxing, et al. Enhanced anaerobic biodegradation efficiency and mechanism of quinoline, pyridine, and indole in coal gasification wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1019-1029.
- [35] 高明龙. 煤化工高浓有机废水处理及特征性有机污染物降解机理研究现状 [J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(4): 48-55.
GAO Minglong. Research status of coal chemical high-concentrated wastewater treatment and degradation mechanism of characteristic organic pollutants [J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(4): 48-55.
- [36] 班巧英, 岳立峰, 李建政, 等. 厌氧降解菌群的富集及氧化还原介体的强化 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 3150-3155.
BAN Qiaoying, YUE Lifeng, LI Jianzheng, et al. Enrichment of naphthalene anaerobic degrading bacterial consortium and enhancement by redox mediators [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(7): 3150-3155.
- [37] ZHANG X, YOUNG L Y. Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(12): 4759-4764.
- [38] FOGHT J. Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: Pathways and prospects [J]. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 2008, 15(2/3): 93-120.
- [39] CHANG W, UM Y, HOFFMAN B, et al. Molecular characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading methanogenic communities [J]. *Biotechnology Progress*, 2008, 21(3): 682-688.
- [40] 唐涛涛, 李江, 杨钊, 等. 多环芳烃生物降解及转化途径的研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(2): 403-413.
TANG Taotao, LI Jiang, YANG Zhao, et al. Research progress on biodegradation and transformation pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2019, 35(2): 403-413.
- [41] BERDUGO-CLAVIJO C, DONG Xiaoli, SOH J, et al. Methanogenic biodegradation of two-ringed polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2012, 81(1): 124-133.
- [作者简介] 朱昊 (1992—), 博士, 电话: 13584064496, E-mail: 2534495668@qq.com.
- [收稿日期] 2022-07-06(修改稿)