

生物炭-厌氧活性污泥系统降解 煤气化废水的研究

李雅婕^{1,3*}, 刘宏波^{2,3}, 张振家⁴

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 3. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 4. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 煤气化废水中含有焦油、苯酚、氨氮、氟化物、硫化物、杂环类、多环芳烃等有毒及难降解物质, 处理难度大, 污染物浓度高。采用竹制生物炭构建生物炭-厌氧活性污泥系统, 考察 pH、生物炭质量浓度对系统处理煤气化废水的效能。采用颗粒内扩散方程对试验数据进行拟合, 结果表明, 在 pH=8 时 COD 和总酚的处理效果优于偏酸性 (pH=6) 条件, 系统 COD 降到 600 mg/L, 总酚降到 50 mg/L; 在此条件下, 当生物炭的质量浓度为 20 g/L 时, 总酚可完全去除。通过对试验数据用颗粒内扩散方程进行拟合, 结果表明, 生物炭-厌氧活性污泥体系处理煤气化废水中的 COD 和苯酚的去除主要是生物炭的颗粒吸附作用。

关键词: 煤气化废水; 厌氧; 生物炭; 颗粒内扩散

中图分类号: X506

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0158-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.11.034

Study on biochar-anaerobic activated sludge system to degrade coal gasification wastewater

LI Ya-jie^{1,3*}, LIU Hong-bo^{2,3}, ZHANG zhen-jia⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Typical coal gasification wastewater contains high concentration of tar, phenol, ammonia-containing compounds, fluorides, sulphides, heterocycles, polycyclic aromatic hydrocarbon and other toxic and refractory substances, which is difficult to degrade. Bamboo-derived biochar is utilized to set up a biochar-anaerobic activated sludge system that is used to treat with coal gasification wastewater. Influences of pH and mass content of biochar on the treatment efficiency are investigated. Moreover, the test data are fit by the intraparticle diffusion equation. It is indicated that the removal effects of COD and total phenol under pH=8 are better than that under pH=6, and COD content can drop to 600 mg·L⁻¹ and total phenol content can decrease to 50 mg·L⁻¹. Under pH=8, total phenol can be completely removed when the dosage of biochar is 20 g·L⁻¹. Based on fitting the experimental data with intraparticle diffusion equation, the results show that the removal of COD and total phenol depends mainly on the adsorption action of biochar particles in the biochar-anaerobic activated sludge system.

Key words: coal gasification wastewater; anaerobic; biochar; intraparticle diffusion

煤气化企业在生产过程中产生大量的煤气化废水, 废水中含有的焦油、苯酚、氨氮、氟化物、硫化物等对人体的毒性强, 并且浓度很高, 排放量大, 因此很容易污染周边的水体^[1]。如何处理这些废水是煤气化工艺后期需要考虑的关键性因素。厌氧工艺广泛应用于工业废水的处理中, 该工艺能够提高废水可生化性、容积负荷率高, 并且产生的剩余污泥量少、投资成本低^[2]。煤气化废水经厌氧处理后, 某

些难降解有机物、杂环类、多环芳烃等在厌氧微生物的作用下得到不同程度的降解或转化, 废水的可生化性得到了改善, 有利于后续好氧生物的降解。哈尔滨工业大学韩洪军教授课题组对厌氧处理煤气化废水的机理和工艺进行研究, 包括外循环厌氧工艺^[3]、甲醇厌氧共代谢^[4]、高温厌氧^[5]和多级厌氧^[6]及厌氧系统冲击及恢复策略^[7]等。

生物炭具有较大的孔隙和比表面积, 可以实现

收稿日期: 2018-02-22; 修回日期: 2018-09-12

基金项目: 苏州市农业科技创新项目 (SNG2018049)

作者简介: 李雅婕 (1982-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为水处理技术, 通讯联系人, yajiel19820820@126.com。

重金属阻控和有机物的去除^[8],并且可为微生物提供磷及无机矿物元素,具有很好的生物亲和性^[9-10]。Luo等^[11]以模拟废水(人工添加碳源(葡萄糖)、氮源(铵盐)和微量营养盐)为底物,考察序批式反应器的厌氧消化情况,添加不同粒径的生物炭虽然都能提升甲烷产量,但是效果不一样。以葡萄糖调制的模拟废水为底物,生物炭质量浓度为10 g/L进行厌氧消化。试验发现,生物炭可以提高产甲烷速率,减少厌氧消化水力滞留时间,产甲烷速率达86.6%,最高可缩短产甲烷滞留期30.3%。Inthapanya等^[12]分别通过序批式和连续式厌氧消化试验也发现,添加生物炭可以提升牛粪厌氧消化产沼气的潜力,但是过量的生物炭对提升牛粪厌氧消化产沼气的效果不明显。Chen等^[13]以乙醇为底物对纯培养的微生物进行研究,结果发现,添加生物炭能提升体系中厌氧微生物的共代谢效率。目前煤气化废水厌氧处理过程中添加生物炭的研究并不多,笔者通过添加生物炭构建生物炭-厌氧活性污泥系统,考察该系统对煤气化废水去除效能的影响。

1 材料与方法

1.1 煤气化废水水质

煤气化废水(CGW)取自哈尔滨气化厂酚氨回收后的煤制天然气废水,其水质情况如表1所示。

表1 煤气化废水的水质情况

监测项目	参数值	平均值
COD/(mg·L ⁻¹)	1150~3000	2500
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	10~25	13.8
ρ(总酚)/(mg·L ⁻¹)	200~350	300
ρ(NH ₄ ⁺ -N)/(mg·L ⁻¹)	180~250	230
pH	6.8~8.2	7.5
ρ(TC)/(mg·L ⁻¹)	750~862	832.5
ρ(IC)/(mg·L ⁻¹)	92~129.3	109.8
TOC/(mg·L ⁻¹)	650~745	722.6

水样的GC-MS分析前预处理过程如下:取1 L待测水样,先用普通滤纸过滤,再用0.45 μm微滤膜过滤;将经过2次过滤后的水样置于2 L的分液漏斗中,加入10 mol/L NaOH溶液调节pH大于11,再加入60 mL三氯甲烷,振荡5 min,静置10 min,待有机相与水相分离后,收集下层有机相,重复上述萃取过程3次。向上述水样中加入1:1硫酸调节pH小于2,在酸性条件下重复上述萃取过程3次。合

并萃取后的有机相,用DL-1005型旋转蒸发器浓缩至2 mL以下。GC-MS测试采用美国安捷伦公司生产的7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。色谱柱:DB-5 ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样量:1 μL;进样温度:270℃;分流比:无分流;载气:氦气(99.999%);流量:1 mL/min;柱温:50℃保持3 min,以10℃/min升至300℃,保持15 min;接口温度:280℃;离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;电离方式:EI+,70 eV;检测器电压:2 435 V;扫描方式:全扫描;质量范围:33~500;溶剂延迟3 min;NIST 2011谱库。煤气化废水中主要的有机物成分如表2所示。

表2 煤气化废水中主要的有机物成分

有机物	质量分数/%	有机物	质量分数/%
苯酚	49.52	十五烷	0.48
3,4-二甲基-2-环戊烯酮	2.37	蒽	0.75
2-甲基-5-氨基苯酚	4.15	癸烷	1.54
庚酸	8.12	正二十五烷	0.7
辛酸	6.8	酞酸双(2-乙基己基)酯	0.15
壬酸	2.79	茚	0.24
2,4-咪唑烷二酮	2.57	2-甲基十三烷	0.89
苯乙烯	3.17	咪唑烷二酮	1.9
正十二烷	2.29	5,5-二甲基咪唑烷-2-酮	2.57
环己烷甲酸	1.12	2,4-二酮	
3,5-二甲基苯甲酸	0.27	2,4-咪唑啉二酮	1.9
茉莉酮	1.95	2,3-二甲基-2-环戊烯酮-1-酮	1.35
3,4-二甲基-2-环戊烯酮	0.83	丁酸	0.93
丁酸	0.93	环己基甲基二甲氧基硅烷	1.03
环己基甲基二甲氧基硅烷	1.03	2-环乙烷-1-酮	0.37
2-环乙烷-1-酮	0.37	3,5-二甲基苯甲醛	0.57
3,5-二甲基苯甲醛	0.57	十六烷	0.86
十六烷	0.86	亚硫酸、丁基癸酯	0.23
		草酸	0.77

1.2 厌氧颗粒污泥

试验污泥取自杭州普罗星淀粉厂厌氧反应器的颗粒污泥,接种污泥SS=87.08 g/L,VSS=76 g/L,VSS/SS=87%。

1.3 生物炭的制备

试验所用生物炭由竹子烧制而成。具体制备方法如下:用清水将采摘回来的竹子洗净后放到烘箱内低温烘干,然后用植物粉碎机粉碎,最后填充到瓷坩埚内,加盖密封后置于马弗炉内灼烧,热解碳化温

度为 350~500℃,碳化时间为 6 h,冷却至室温后取出,研磨过筛,密封贮存备用。

1.4 试验方法

为了研究系统对有机污染物的处理特征,需要测定 pH、COD、氨氮、总氮、MLSS 等。同时还有一些辅助项目如流量、温度、溶解氧等的监测。测定方法分别如表 3 所示。

表 3 测定指标与方法

测定项目	测定方法
COD	重铬酸钾法
氨氮	纳氏试剂分光光度法
污泥浓度	重量法
总氮	岛津 TOC-L CSH
TOC	岛津 TOC-L CSH
总酚	溴化滴定法
CH ₄	岛津 GC-2014C
BOD ₅	OM3100A BOD 测定仪
CO ₂	SHIMADZU GC-14B 气相色谱仪

1.5 生物炭厌氧小试

生物炭厌氧小试:取 4 个密封性好的玻璃瓶标记为 S1、S2、S3、S4,每个玻璃瓶分别加入 30 mL 厌氧活性污泥,污泥质量浓度为 8.2 g(VSS)/L。向 S1、S2、S3、S4 玻璃瓶中分别加入 200 mL 煤气化废水原水和微量元素。微量元素如下:CaCl₂·2H₂O 20 mg/L、K₂HPO₄ 20 mg/L、KH₂PO₄ 10 mg/L、CuCl₂ 0.5 mg/L、(NH₄)₂MoO₄·4H₂O 0.5 mg/L、AlCl₃ 0.5 mg/L、CoCl₂·2H₂O 0.5 mg/L、NaBO₂·10H₂O 0.3 mg/L、NiCl₂·2H₂O 0.5 mg/L、FeSO₄·7H₂O 15 mg/L、MnCl₂·4H₂O 0.5 mg/L、ZnCl₂ 0.5 mg/L、MgSO₄·7H₂O 50 mg/L、FeCl₃·3H₂O 1 mg/L。

将 0、40、80、100 目的生物炭粉末以 10 g/L 的质量浓度添加到 S1、S2、S3、S4 中,pH 根据试验需要进行调节。充入氮气 30 min 以排除瓶中的氧气。将密封的玻璃瓶放入(35±1)℃的水浴摇床恒温培养。每组试验测 3 个平行样,COD 和总酚、甲烷每天监测 1 次。

1.6 生物炭吸附与生物降解的动力学研究

为了研究生物炭吸附与生物降解的机理,引入颗粒内扩散方程对试验数据进行拟合分析。颗粒内扩散方程表达式为^[14]:

$$q_t = k_p t^{0.5}$$

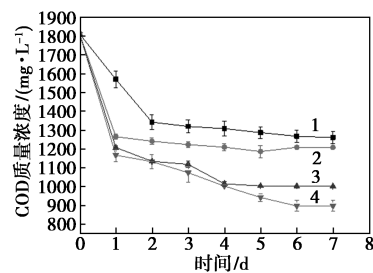
式中: q_t 为 t 时刻生物炭-厌氧活性污泥体系对底物

的去除量,mg/L; k_p 为颗粒内扩散速率常数,mg/(g·min^{0.5})。

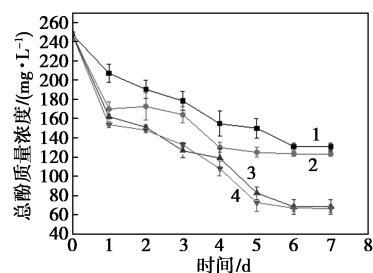
2 结果与讨论

2.1 不同 pH 下添加生物炭对厌氧处理煤气化废水的影响

pH 对微生物的生长有着重要影响,微生物生长的环境都有一定的酸碱性,其影响着酶促反应速度、代谢速率和生长速度。因此,需要考察不同 pH 下添加生物炭在厌氧处理煤气化废水中污染物的去除情况。当 pH=6,在密封性好的玻璃瓶中分别添加 10 g/L 的 0、40、80 目和 100 目的生物炭、少量厌氧活性污泥和煤气化废水,在 35℃ 水浴摇床里恒温培养,整个反应周期没有甲烷产生。COD 和总酚的处理效果(pH=6)如图 1 所示。由图 1 可以看出,废水中的有机物在反应过程中的去除率依次为 28%、34%、44%、50%。研究结果显示,添加生物炭能提高废水去除有机物的效率,且随着生物炭颗粒粒径的减小,污染物的去除率不断上升。原因是污染物的去除主要以系统中游离微生物、生物炭以及生物炭固定化微生物的吸附作用为主,添加生物炭一方面能增加系统中有机物的吸附量;另一方面生物炭固定了系统中的部分厌氧微生物,构成了生物炭-厌氧活性污泥系统,有利于废水中有机物的去除。总酚的去除也显示出了和 COD 相似的趋势,不同之



(a) COD



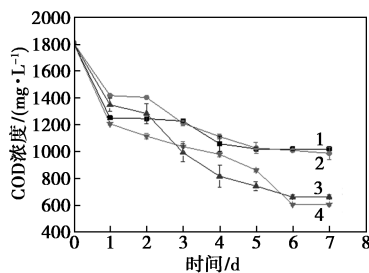
(b) 总酚

1—0 目;2—40 目;3—80 目;4—100 目

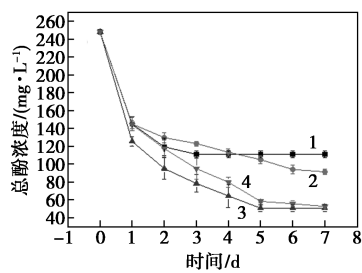
图 1 添加生物炭厌氧去除煤气化废水的效能(pH=6)

处在于添加粒径较大的生物炭颗粒对处理效果影响不大,样品1和2总酚的去除率分别为48%、49%。而添加粒径较小的生物炭颗粒时,处理效率得到显著提高,样品3和4总酚的去除率均为75%。

添加生物炭厌氧去除煤气化废水的效能($\text{pH}=8$)如图2所示。由图2可以看出,在偏碱性条件下煤气化废水的处理效果优于偏酸性条件,这与接种污泥有关。本试验中的接种污泥来自厌氧反应器,经过了长时间的煤气化废水的驯化,煤气化废水本身属于偏碱性水质,所以,驯化过的厌氧微生物更适应这个环境。另一方面,某些酚降解菌株对苯酚的降解更适合在中性或者偏碱性条件下进行^[15]。其中添加80目和100目的生物炭对处理效果影响不大,到第7d时COD均能降到600 mg/L,总酚质量浓度均能降到50 mg/L。



(a) COD



(b) 总酚

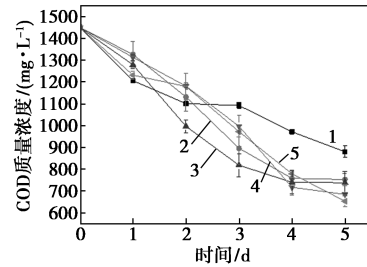
1—0目;2—40目;3—80目;4—100目

图2 添加生物炭厌氧去除煤气化废水的效能($\text{pH}=8$)

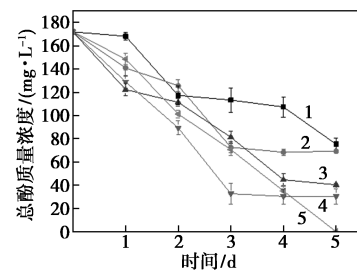
2.2 不同质量浓度的生物炭对厌氧处理煤气化废水的影响

在 $\text{pH}=8$ 的条件下,在密封性好的玻璃瓶中分别添加0、5、10、15、20 g/L的生物炭、少量厌氧活性污泥和煤气化废水,考察添加不同质量浓度的生物炭厌氧处理煤气化废水的效果,结果如图3所示。由图3可以看出,添加20 g/L生物炭的厌氧处理煤气化废水第5d的COD降到650 mg/L左右。一方面厌氧污泥会吸附一部分的有机物;另一方面生物

炭由于其具有多孔性质,微孔发达,不仅能吸附水中的有机物,而且生物炭载体能吸附固定系统中的厌氧微生物,从而有利于微生物的去除。



(a) COD



(b) 总酚

1—0 g/L;2—5 g/L;3—10 g/L;4—15 g/L;5—20 g/L

图3 不同质量浓度生物炭厌氧去除煤气化废水的效能

在 $\text{pH}=8$ 及厌氧条件下,添加的生物炭越多,酚降解的效果越好,当添加的生物炭为20 g/L时,第5d系统的酚质量浓度为0 g/L。原因是:一方面由于污泥和生物炭的耦合作用会去除大量的酚;另一方面,增加生物炭的投加量可以改善系统的吸附效果。

2.3 生物炭吸附与生物降解的动力学研究

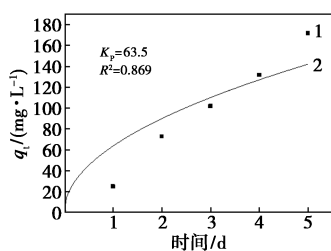
为了研究生物炭吸附与生物降解的机理,利用颗粒内扩散方程对试验数据进行拟合分析。颗粒内扩散方程表达式为^[14]:

$$q_t = k_p t^{0.5}$$

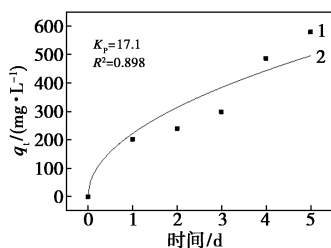
式中: q_t 为 t 时刻生物炭-厌氧活性污泥体系对底物的去除量,mg/L; k_p 为颗粒内扩散速率常数,mg/(g·min^{0.5})。

总酚和COD的去除动力学如图4所示。

由图4可以看出,COD去除的拟合效果略优于总酚的去除的拟合效果,在生物炭-厌氧活性污泥体系中,COD去除主要通过生物炭的颗粒吸附所展示的粒内扩散,微生物的降解作用及液膜外部扩散不是主要的控制因素。这与煤气化废水中有机物本身化学性质相关。驯化污泥对难降解的化合物降解缓慢,而生物炭颗粒的表面吸附起到主导作用。因



(a) 总酚



(b) COD

1—实验数据;2—拟合数据

图 4 总酚和 COD 的去除动力学

此,颗粒内扩散方程能够相对真实全面地反映生物炭-厌氧活性污泥体系对 COD 的去除机理。对总酚的降解,生物炭的粒内扩散是主要的控制因素,且生物降解过程以及颗粒外扩散对酚的降解动力学也有一定的影响。

以煤气化废水中的总酚和 COD 的去除为例,生物炭-厌氧活性污泥体系兼有化学吸附及生物氧化的作用。对 COD 和总酚的去除更多依靠生物炭的吸附作用。生物炭-厌氧活性污泥体系中吸附与降解作用机理与有机物的化学结构、生物可降解性相关,有机物与有机物之间存在着一定的影响。无论生物炭表面吸附位的竞争还是微生物的降解都是一个复杂的过程,二者相互影响、密切相关。因此,生物炭-厌氧活性污泥体系可以考虑用于强化煤气化废水的厌氧处理效果。

3 结论

(1) 在 pH=6 条件下,小颗粒粒径的生物炭去除煤气化废水的效果较好。

(2) 在 pH=8 条件下,COD 和总酚的处理效果优于偏酸性条件,且 COD 降到 600 mg/L,总酚降到 50 mg/L。

(3) 在 pH=8,生物炭的质量浓度为 20 g/L 时,总酚完全去除。

(4) COD 去除的拟合效果略优于酚的去除的拟合效果,表明生物炭-厌氧活性污泥体系处理煤气化废水中的 COD 和酚的去除主要是生物炭的颗粒

吸附作用,因此,生物炭-厌氧活性污泥体系可以考虑用于强化煤气化废水的厌氧处理效果。

参考文献

- [1] 何玉玲,褚春风,张振家.高浓度煤气化废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2016,36(9):16-20.
- [2] Li Y J, Tabassum S, Yu Z J, *et al.* Effect of effluent recirculation rate on the performance of anaerobic bio-filter treating coal gasification wastewater under co-digestion conditions[J]. RSC Adv, 2016, 6:87926-87934.
- [3] Jia S Y, Han H J, Zhuang H F, *et al.* Impact of high external circulation ratio on the performance of anaerobic reactor treating coal gasification wastewater under thermophilic condition[J]. Bioresour Technol, 2015, 192:507-513.
- [4] Wang W, Han H J, Yuan M, Li, *et al.* Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition[J]. J Environ Sci, 2010, 22:1868-1874.
- [5] Wang W, Ma W C, Han H J, *et al.* Thermophilic anaerobic digestion of Lurgi coal gasification wastewater in a UASB reactor [J]. Bioresour Technol, 2011, 102:2441-2447.
- [6] Wang W, Han H J, Yuan M, *et al.* Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal [J]. Bioresour Technol, 2011, 102:5454-5460.
- [7] Wang W, Han H J. Recovery strategies for tackling the impact of phenolic compounds in a UASB reactor treating coal gasification wastewater[J]. Bioresour Technol, 2012, 103:95-100.
- [8] Karami N, Clemente R, Morenojim E, *et al.* Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass[J]. J Hazard Mater, 2011, 191(1):41-48.
- [9] Zimmerman A. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar) [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(4):1295-1301.
- [10] Gaskin J, Steiner C, Harris K, *et al.* Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. Transactions of the ASABE, 2008, 51(6):2016-2069.
- [11] Luo C H, Lu F, Shao L M, *et al.* Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes[J]. Water Res, 2015, 68:710-718.
- [12] Inthapanya S, Preston T R, Leng R A. Biochar increases biogas production in a batch digester charged with cattle manure [J]. LRRD, 2012, 24:20-23.
- [13] Chen S S, Rotaru A E, Shrestha P M, *et al.* Promoting interspecies electron transfer with biochar [J]. Sci Rep, 2014, 4:5019-5022.
- [14] Yang X Y, Al-duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 287(1):25-34.
- [15] 颜家保,余永登.苯酚降解菌的分离及其降解特性研究[J].武汉科技大学学报,2014,37(6):458-462. ■