

以 PTA 废水为介质的微藻固碳研究

刘 明*

(中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要:以卵囊藻为研究对象,分别在精对苯二甲酸(PTA)废水原水和 3 种不同处理方法处理后的 PTA 废水中进行固碳实验研究。结果表明,卵囊藻在 PTA 废水原水中对 COD 降解率为 84.56%,平均固碳效率仅为 79.57%;采用经过生化处理和经过紫外预处理的 PTA 废水,微藻的平均固碳效率分别达到了 97.78%和 95.74%,且固碳效率较为稳定;采用 Fenton 预处理的 PTA 废水,COD 去除率只有 58.18%,但平均固碳效率达到了 85.37%,高于 PTA 原水的相应值。以 PTA 废水为介质培养微藻,可以同时实现废水净化和 CO₂ 固定,并且在经过预处理的废水中有更好的固碳效果。

关键词:微藻;生物固碳;PTA 废水;CO₂ 减排

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0221-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.040

Study on carbon dioxide sequestration by microalgae in PTA wastewater

LIU Ming*

(Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: Microalgae has environmental and economic advantages in wastewater. Carbon sequestration experiments are respectively carried out in raw purified terephthalic acid (PTA) wastewater and PTA wastewater treated by three different treatment methods. Experimental results show that the degradation rate of COD by oocystis in raw PTA wastewater reaches 84.56%, and the average carbon sequestration efficiency is only 79.57% due to high initial COD concentration in raw PTA wastewater. The average carbon sequestration efficiencies of microalgae reach 97.78% and 95.74% in PTA wastewater treated by biochemical treatment and UV pretreatment, respectively, and maintain relatively stable. The removal rate of COD is only 58.18% if raw PTA wastewater is pretreated by Fenton method. However, the average carbon sequestration efficiency reaches 85.37% in PTA wastewater treated by Fenton method, which is higher than the corresponding value of raw PTA wastewater. It is indicated that using PTA wastewater as medium to cultivate microalgae can achieve wastewater purification and CO₂ sequestration at the same time, and has a better carbon sequestration effect in the pretreated wastewater.

Key words: microalgae; biological carbon dioxide sequestration; PTA wastewater; CO₂ emission reduction

目前 CO₂ 排放涉及到日常生活生产的各领域,废水处理行业每年排放出大量 CO₂, 占全社会碳排放总量的 1%~2%^[1-2]。目前 CO₂ 固定最常见的方法有以下 3 种^[3-4]:物理封存固碳法、化学吸附法和生物固碳法,其中物理封存固碳法和化学吸附法存在技术复杂、费用昂贵、处理效果不理想等问题。而生物固碳法则是一种有效的固碳途径,微藻的光合速率高,繁殖速度快,对环境适应性较强,培养过程比较容易进行人工调控^[5]。

微藻作为一种含有叶绿素 a 的原生生物,可以利用太阳能通过浓缩机制(CCM)进行光合作用高效固定 CO₂^[6]。与传统能源作物相比,微藻对 CO₂ 的固定效率更高,采用微藻固碳技术对集中排放的 CO₂ 进行合理利用是一个实现碳减排和碳循环的可行方法^[7]。微藻生物质还可以用作动物和人类的

食品添加剂或植物肥料,可生产生物燃料或生物基化学品,因此微藻固碳技术不仅具有经济性,也是一项清洁高效的固碳技术。

精对苯二甲酸(PTA)是全球生产量排名前 50 位的重要化工原料之一^[8],主要用于生产聚酯、轻工、电子、建筑等领域。PTA 生产过程中不可避免地会产生大量的生产废水,随着近年来全球水资源短缺问题不断严重,PTA 生产行业作为用水、排水的大户,水资源短缺和水污染问题将会成为制约 PTA 产业发展的重要因素之一,因此 PTA 污水的综合处理及二次利用具有重要意义^[9-10]。微藻固碳技术作为一种有前途、高效经济的 CO₂ 减排技术,已成为环境科学与微生物学领域的一个研究热点。固碳的同时利用微藻代谢物的附加利用,与能源、污水治理等领域的技术耦合已经成为微藻固碳的主要研究方向之一^[11]。

收稿日期:2022-10-26;修回日期:2022-11-03

基金项目:中石化化工事业部项目(CHG19095)

作者简介:刘明(1977-),男,硕士,高级工程师,研究方向为工业气体净化与水处理,通讯联系人,liuming.nhgs@sinopec.com。

因此,笔者以 PTA 废水作为化工废水的代表,选用卵囊藻进行 CO₂ 的生物捕获,用 PTA 废水作为卵囊藻的培养基。通过比较 PTA 生产废水不同工艺段的微藻固碳效果,研究利用化工废水实现生物固碳的潜力。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验所用藻种是卵囊藻;实验所用废水是扬子石化厂 PTA 废水。

1.2 实验指标的测定

1.2.1 藻细胞密度的测定

取 1 mL 藻液,用纯化水稀释 10 倍,用紫外分光光度计测定波长为 683 nm 处的吸光度。根据标准曲线计算出藻密度:

$$\text{藻密度} (\times 10^6 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}) = 5.5 \times A_{683} - 0.15 \quad (1)$$

1.2.2 光合色素质量浓度的测定

取 5 mL 藻液,6 000 r/min 转速下离心 8 min。向沉淀中加入 5 mL 95% 甲醇水溶液,涡旋混匀后,在 60℃ 下水浴 5 min,冷却至室温。6 000 r/min 条件下离心 8 min,取上清液,以 95% 甲醇水溶液为参比,用紫外-可见分光光度计测定其在波长 470、649、652 nm 和 665 nm 处的吸光度,平行测定 3 次,计算叶绿素质量浓度:

$$\text{Chlorophyll a} (\text{mg/L}) = 16.29 \times A_{665} - 8.54 \times A_{652} \quad (2)$$

$$\text{Chlorophyll b} (\text{mg/L}) = 24.95 \times A_{649} - 7.32 \times A_{665} \quad (3)$$

$$\text{Carotenoid} (\text{mg/L}) =$$

$$1\,000 \times A_{470} - 2.05 \times C_a - 114.8 \times C_b \quad (4)$$

1.2.3 多糖质量浓度的测定

取 5 mL 藻液,6 000 r/min 转速下离心 8 min。取离心后的上清液 1 mL,加入 4 mL 硫酸蒽酮溶液,摇匀。1 mL PTA 废水中加入 4 mL 硫酸蒽酮溶液摇匀作为对照,100℃ 水浴 10 min,冰水浴冷却,用紫外-可见分光光度计测定波长为 620 nm 处的吸光度。计算多糖质量浓度:

$$\text{多糖质量浓度} (\mu\text{g/L}) =$$

$$127.15 \times A_{620} + 1.899 \quad R^2 = 0.9905 \quad (5)$$

1.2.4 水质分析

pH 用 pH 计测定;COD 质量浓度按照连华科技有限公司 COD 测定仪(5B-6C)的操作规范进行测定。

1.2.5 CO₂ 固定效率的测定

利用流量计测定反应器进气口和出气口的气体流速,用便携式红外 CO₂ 分析仪测定反应器进气口

和出气口的 CO₂ 浓度,计算 CO₂ 的吸收效率:

$$\text{CO}_2 \text{ 固定效率} (\%) =$$

$$[(F_i \cdot C_i - F_o \cdot C_o) / (F_i \cdot C_i)] \times 100\% \quad (6)$$

式中: F_i 为进气流速, mL/min; C_i 为进气 CO₂ 体积分数, %; F_o 为出气流速, mL/min; C_o 为出气 CO₂ 体积分数, %。

1.3 实验方案设计

实验设计方案如表 1 所示。

表 1 4 组微藻固碳实验的实验条件

废水类型	卵囊藻浓度/ (10 ⁶ cells·mL ⁻¹)	CO ₂ 体积分 数/%	光照强 度/lux	温度/ ℃
PTA 废水原水	20	10	4500~5500	30±2
PTA 废水生化处理 出水	20	10	4500~5500	30±2
紫外处理 2.5 h 的 PTA 废水	20	10	4500~5500	30±2
Fenton 处理 2 h 的 PTA 废水	20	10	4500~5500	30±2

4 种类型废水的 pH 均使用 NaOH 溶液调节至 7.0。分别取相应的废水与预培养的卵囊藻浓缩液混合均匀,按照表 1 的实验条件培养 240 h,培养过程中用磁力搅拌器搅拌。分别在 0、6、12、24、48、72、96、120、144、168、192、216 h 和 240 h 取样,每次取 6 mL 样品,取 3 次样品作为平行,按照 1.2 中所述的方法测定样品的藻密度、光合色素质量浓度、多糖质量浓度、COD 质量浓度和 pH。分别在 0、6、12、24、36、48、60、72、84、96、108、120、132、144、156、168、180、192、204、216 h 和 240 h 测定反应器通入气体流速和 CO₂ 浓度,通入或排出气体流速和 CO₂ 浓度,并计算 CO₂ 捕集效率。

2 结果与讨论

2.1 微藻在 PTA 废水原水中的适应性研究

以 PTA 废水代替卵囊藻的 BG-11 培养基的首要条件是保证卵囊藻可以在废水中存活。如果藻浓度太低,体系总体的光合强度弱,难以有效去除废水中营养物质和达到良好的固碳效果。有研究报道,废水中的碳量是微藻生长的主要限速因素之一^[11],若微藻浓度过高,会因为废水中含碳量不足或微藻细胞间的遮蔽效应影响微藻的生长,造成资源浪费,提高微藻处理废水的成本。因此,在进行固碳研究之前,以 pH 调整为 7.0 的 PTA 废水作为培养基,培养 4 种不同浓度的卵囊藻,探究卵囊藻在 PTA 废水

中的适应情况。培养时间对卵囊藻的浓度的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出,4 组初始浓度分别为 1×10^6 、 5×10^6 、 10×10^6 cells/mL 和 20×10^6 cells/mL 的卵囊藻培养 48 h 后,体系内藻细胞浓度分别是初始值的 0.93、1.18、1.29 和 1.10 倍,除了初始浓度为 1×10^6 cells/mL 的实验组,其他组的藻浓度均有不同程度的增加。

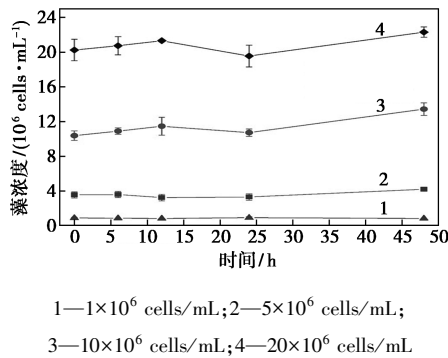
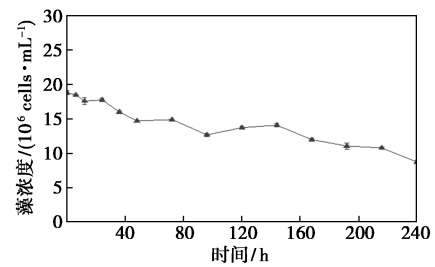


图 1 不同初始浓度卵囊藻藻浓度随时间的变化情况

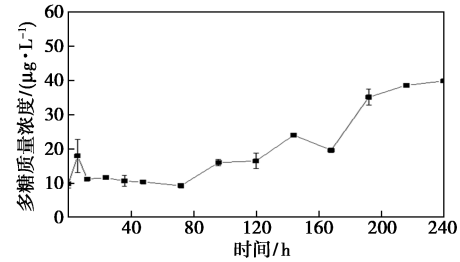
2.2 基于 PTA 废水原水的微藻 CO_2 捕集效果研究

2.2.1 微藻生长与生理状况

以 PTA 废水原水(调节 pH 至 7.0)为介质,通入体积分数为 10% 的 CO_2 ,处理体系为 1 L,反应时间为 240 h。根据前述的测量方法测得藻浓度和多糖质量浓度变化情况如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,卵囊藻的初始浓度为 18.8×10^6 cells/mL 时,在原 PTA 废水处理过程中,藻浓度呈缓慢下降的趋势,在第 240 h 时,藻浓度降至 8.7×10^6 cells/mL,仅为初始浓度的 0.46 倍,说明未经处理的 PTA 废水对藻的毒害作用较大,卵囊藻在未经处理的废水中不能正常生长。由图 2(b)中可以看出,在 0~72 h,废水中多糖质量浓度基本没有变化;在 72 h 之后,多糖质量浓度整体呈上升趋势,由初始的 $9.78 \mu\text{g/L}$ 增加到 $39.88 \mu\text{g/L}$ 。有研究发现微生物在受到极端环境的刺激时为使保护细胞免受不利因素以及有毒有害物质的影响,通常会分泌细胞外多糖类物质来保护自身^[34]。本研究中多糖的释放和藻细胞的死亡趋势并不符合,这是因为在 72 h 之前,部分微藻细胞在 PTA 废水的刺激下,分泌出胞外多糖附着在细胞壁上,对藻细胞起到一定的保护作用,而 72 h 之后,随着藻浓度的进一步下降,藻细胞死亡,附着在细胞壁上的胞外多糖释放到体系中,使得 72 h 后多糖质量浓度持续上升。



(a) 藻浓度的变化情况



(b) 多糖质量浓度的变化情况

图 2 PTA 废水处理过程中的藻浓度、多糖质量浓度的变化情况

由于卵囊藻自身的生长,藻细胞密度并不是固定不变的,因此用单位藻细胞密度的色素质量浓度来评估微藻的光合色素变化情况,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,在 0~12 h,叶绿素 a 和叶绿素 b 含量有增加,而类胡萝卜素含量减少。12 h 以后,叶绿素 a 和叶绿素 b 含量逐渐减少,但叶绿素 a 的减少幅度比叶绿素 b 更大,类胡萝卜素的含量在

表 2 废水处理过程中的微藻叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素含量变化情况

时间/h	叶绿素 a/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)		叶绿素 b/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)		类胡萝卜素/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)	
	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差
0	1.80	0.05	0.59	0.07	120.53	0.16
6	2.17	0.05	0.67	0.03	118.77	4.99
12	2.29	0.08	0.73	0.03	106.66	3.17
24	2.15	0.09	0.69	0.02	110.13	4.16
36	2.04	0.09	0.70	0.03	113.12	6.53
48	1.98	0.07	0.60	0.04	119.93	1.27
72	1.79	0.02	0.57	0.05	103.97	4.77
96	1.80	0.05	0.58	0.04	99.33	4.54
120	1.45	0.04	0.56	0.05	76.58	3.51
144	1.21	0.03	0.51	0.06	59.79	3.88
168	1.14	0.01	0.50	0.05	63.15	4.12
192	0.97	0.07	0.54	0.03	62.19	4.60
216	0.82	0.06	0.48	0.05	33.99	3.87
240	0.40	0.04	0.27	0.01	21.01	3.87

12~48 h 有少量增加,48 h 之后持续减少。相比之下,叶绿素 a 和类胡萝卜素受到的影响更大。

2.2.2 废水处理效果

PTA 废水中主要污染物是大量难降解的有机化合物,因此本实验中用 COD 分析水质变化情况,处理过程中废水 pH 和 COD 累积去除率变化情况如图 3 所示。从图 3 中可以看出,处理体系的初始 pH 为 7.3,处理过程中 pH 整体呈上升趋势并有轻微的波动,在 144 h 时体系 pH 最高为 8.5;144~192 h,pH 从 8.5 降低到 8.1,之后到 240 h 保持稳定,几乎没有变化。pH 的变化受到微藻光合作用和通入 CO₂ 的影响,微藻光合作用吸收无机碳,如果不以同等的消耗速率补充 CO₂,会导致水体 pH 的增加。在本实验 240 h 内,pH 虽然偶有波动,但整体趋势是上升的,说明卵囊藻进行了光合作用,有一定的固碳效果。废水中 COD 的累积处理效率在 216 h 时达到最高,最高去除率为 84.56%。在 240 h 时,COD 累积去除率反而降低为 80.99%,这是由于 PTA 废水对卵囊藻的毒害作用,使藻细胞大量死亡,细胞裂解之后释放出有机物,使体系的 COD 值不降反升。

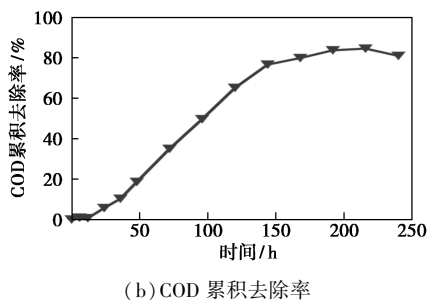
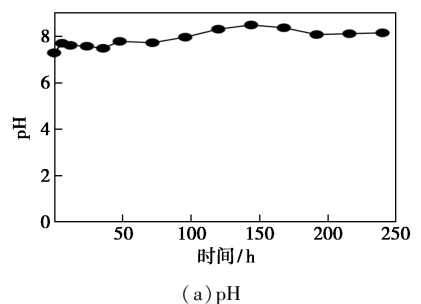


图 3 微藻处理 PTA 废水过程中的 pH 和 COD 累积去除率变化情况

2.2.3 CO₂ 捕集效率分析

以 PTA 废水为介质,微藻对 CO₂ 的捕集效率如表 3 所示。从表 3 中可以看出,在 6~12 h,CO₂ 的捕集效率由 64.85% 下降至 53.91%,说明微藻适应 CO₂ 需要一段时间;24 h 以后微藻对 CO₂ 的捕集效

率出现一定的波动,但总体上保持在 77.50%~100% 之间。

表 3 微藻对 CO₂ 的捕集效率

时间/h	固碳效率/%	时间/h	固碳效率/%
6	64.85	120	87.16
12	53.92	144	94.28
24	84.39	156	89.95
36	84.20	168	91.32
48	100.00	180	84.82
60	78.85	192	77.50
72	95.31	204	85.05
84	82.61	216	83.58
96	84.20	228	85.50
108	83.46	240	100.00

2.3 基于 PTA 废水生化处理后出水的微藻 CO₂ 捕集效果研究

2.3.1 微藻生长与生理情况

以生化处理后的 PTA 废水(调整 pH=7.0)为介质,通入体积分数为 10% 的 CO₂,处理体系为 1 L,处理时间为 240 h。根据前述的测量方法测得的藻浓度和多糖质量浓度的变化情况如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,在生化处理后的 PTA 废水中,卵囊藻的适应效果较好,初始藻浓度为 15.53×10^6 cells/mL,实验过程中藻浓度呈持续上升趋势,除了在 6~12 h 有小幅度的下降之外,藻浓度持续增加,240 h 时藻浓度最高,达到 34.94×10^6 cells/mL,是初

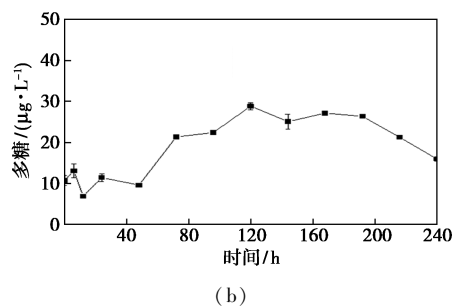
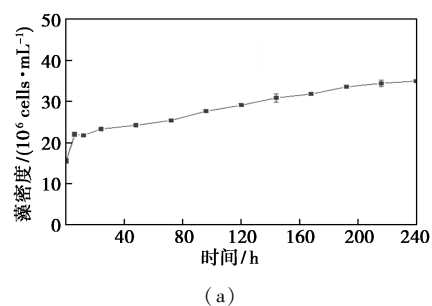


图 4 PTA 废水生化处理后出水处理过程中藻浓度、多糖质量浓度的变化情况

始藻浓度的 2.25 倍。说明生化处理后的 PTA 废水中,废水对卵囊藻的毒害作用不大,卵囊藻可以在处理后的 PTA 废水中稳定生存。由图 4(b)中可以看出,多糖质量浓度在 0~120 h 呈波动上升趋势,在 120 h 时达到 28.86 $\mu\text{g/L}$,是初始质量浓度的 2.16 倍,120 h 之后多糖质量浓度下降,尤其是在 192 h 之后,多糖质量浓度从 26.35 $\mu\text{g/L}$ 迅速下降至 15.90 $\mu\text{g/L}$,这是由于生化处理后的 PTA 废水出水有机物质量浓度较低,在经过微藻 120 h 的降解后,废水中可供微藻利用的营养物质不足,微藻重新吸收利用了前 120 h 释放出的多糖。

卵囊藻的单位浓度叶绿素含量如表 4 所示。从表 4 中可以看出,3 种光合色素的变化趋势基本一致,0~6 h 叶绿素 a 和类胡萝卜素的含量明显下降,与藻浓度的大幅升高有关;在 6 h 之后,尽管藻细胞浓度一直在升高,单位密度的光合色素含量却一直在减少,推测是 PTA 废水中缺乏合成光合色素的营养元素如 Mg^{2+} 、氮、磷等,说明藻虽然可以在 PTA 废水生长并且捕集 CO_2 ,但是卵囊藻的光合色素合成还是会受到一定的影响。

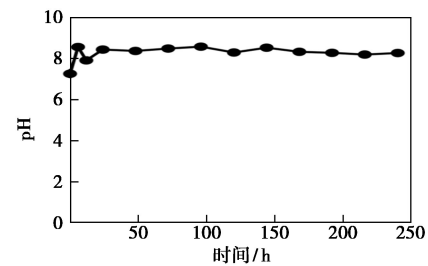
表 4 PTA 废水生化处理后出水处理过程中微藻叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素的含量

时间/h	叶绿素 a 含量/ ($10^{-9} \text{ mg} \cdot \text{cell}^{-1}$)		叶绿素 b 含量/ ($10^{-9} \text{ mg} \cdot \text{cell}^{-1}$)		类胡萝卜素含量/ ($10^{-9} \text{ mg} \cdot \text{cell}^{-1}$)	
	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差
0	2.99	0.07	0.74	0.10	174.74	0.51
6	1.91	0.08	0.66	0.06	100.51	7.45
12	1.96	0.06	0.65	0.02	106.09	5.86
24	1.89	0.06	0.62	0.06	105.53	9.70
48	1.93	0.14	0.63	0.02	99.57	1.55
72	1.84	0.07	0.56	0.03	99.04	0.91
96	1.58	0.03	0.51	0.10	94.53	3.70
120	1.50	0.04	0.51	0.08	86.23	6.74
144	1.41	0.10	0.45	0.03	81.68	6.74
168	1.62	0.16	0.54	0.09	93.90	8.42
192	1.29	0.02	0.42	0.01	80.78	7.37
216	1.24	0.04	0.42	0.05	71.81	6.64
240	1.13	0.09	0.39	0.01	63.13	6.66

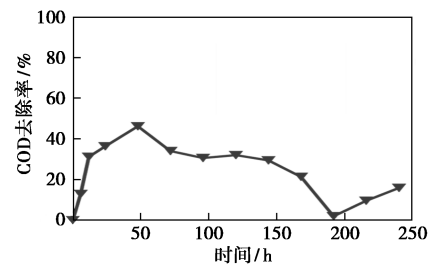
2.3.2 废水处理效果

实验过程中废水的 pH 和 COD 累积去除率的变化情况如图 5 所示。由图 5 中可以看出,处理体系的初始 pH 为 7.3,0~24 h 内,pH 由 7.3 波动上升至 8.4;24 h 之后,pH 稳定在 8.2~8.6 之间,最高 pH 出现在 96 h,pH 为 8.6。废水中 COD 的累积处

理效率在 0~48 h 不断升高,48 h 时达到最高,COD 去除率为 46.18%;在 48~192 h,COD 累积去除率反而不断降低;192~240 h 时又缓慢上升,192 h 时 COD 的累积去除率最低,仅有 2%,240 h 时 COD 的累积去除率为 15.96%。这是由于处理后的废水本身 COD 质量浓度就不高(初始 COD 质量浓度为 174 mg/L),0~48 h 在微藻的作用下,COD 质量浓度有所降低,说明卵囊藻对 COD 有一定的处理效果,48 h 之后 COD 增多,这是死亡的藻细胞裂解释放出的物质如多糖等,使体系的 COD 质量浓度升高。192 h 之后,COD 质量浓度降低,同时,多糖质量浓度降低说明是卵囊藻重新吸收利用了释放出来的多糖。



(a) pH



(b) COD 累积去除率

图 5 微藻处理 PTA 废水过程中的 pH 和 COD 累积去除率的变化情况

2.3.3 CO_2 捕集效率分析

微藻在 PTA 废水中的固碳效率如表 5 所示。

表 5 微藻在 PTA 废水中的固碳效率

时间/h	固碳效率/%	时间/h	固碳效率/%
6	100.00	132	99.18
12	100.00	144	98.92
24	94.89	168	99.64
36	96.79	180	98.83
48	97.86	192	97.52
60	97.33	204	97.56
72	95.27	216	97.16
84	96.60	228	97.44
96	96.26	240	99.35
108	97.31	240	99.35
120	98.59		

从表 5 中可以看出,固碳效率在整个实验过程中能够保持稳定在 95% 以上,且无较大波动,平均固碳效率为 97.82%。说明卵囊藻在处理后的 PTA 废水中可以较好的适应废水和 CO_2 的胁迫,对 10% CO_2 的耐受性较好,卵囊藻可以在处理后的 PTA 废水中稳定的生长,并且有较高的 CO_2 捕获效率。

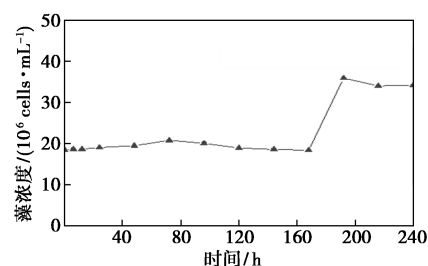
2.4 基于紫外和 Fenton 预处理的 PTA 废水为介质的微藻 CO_2 捕集效果研究

2.4.1 微藻生长情况

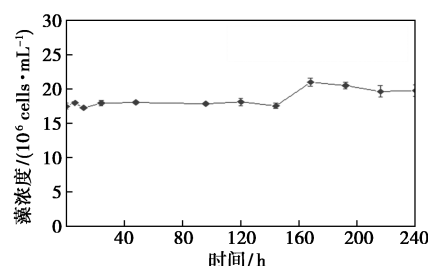
以紫外处理 2.5 h 后的 PTA 废水(调整 $\text{pH} = 7.0$)为介质,通入体积分数为 10% 的 CO_2 ,处理体系为 1 L,处理时间为 240 h。根据前述的测量方法测得藻浓度和多糖质量浓度的变化情况如图 6(a)、图 6(c) 所示。由图 6(a)、图 6(c) 中可以看出,在紫外预处理后的 PTA 废水中,卵囊藻初始藻浓度为 $18.47 \times 10^6 \text{ cells/mL}$,在 0~168 h 藻浓度基本稳定在 $19 \times 10^6 \text{ cells/mL}$ 左右;在 168 h 之后,藻浓度大幅增加;192 h 时,藻浓度最大,由 168 h 的 $18.08 \times 10^6 \text{ cells/mL}$ 增加到 $35.86 \times 10^6 \text{ cells/mL}$,是初始藻浓度的 1.94 倍。192 h 之后,藻浓度下降但是变化不大,这是由于反应器体积等条件限制了藻浓度的增长。说明在紫外预处理后的 PTA 废水中,卵囊藻可以良好生长,但是需要较长的时间适应废水环境。多糖质量浓度在 0~192 h 波动上升,192 h 内多糖质量浓度比初始质量浓度增加了 84.56%;192 h 之后多糖质量浓度增加幅度变大,从 $21.18 \mu\text{g/L}$ 增加至 $32.46 \mu\text{g/L}$,是初始质量浓度的 2.83 倍,推测与 192 h 之后藻浓度的减少有关,192 h 之前微藻为适应废水环境而分泌的多糖物质在 192 h 之后藻细胞死亡时被释放出来,使水中多糖质量浓度大幅升高。

以 Fenton 预处理后的 PTA 废水(调整 $\text{pH} = 7.0$)为介质,通入体积分数为 10% 的 CO_2 ,反应体系为 1 L,反应时间为 240 h。根据前述的测量方法测得藻浓度和多糖质量浓度变化情况如图 6(b) 和图 6(d) 所示。由图 6(b) 和图 6(d) 中可以看出,卵囊藻的初始浓度为 $17.46 \times 10^6 \text{ cells/mL}$,在 Fenton 预处理后的 PTA 废水中,前 144 h 藻浓度基本稳定不变;在第 168 h,藻浓度最高,由 144 h 的 $17.50 \times 10^6 \text{ cells/mL}$ 上升至 $20.95 \times 10^6 \text{ cells/mL}$;168 h 之后藻浓度小幅度下降;第 240 h 藻浓度为 $19.75 \times 10^6 \text{ cells/mL}$,是初始藻浓度的 1.13 倍,说明藻在 Fenton 预处理后的 PTA 废水可以生长,但生长效果不好。

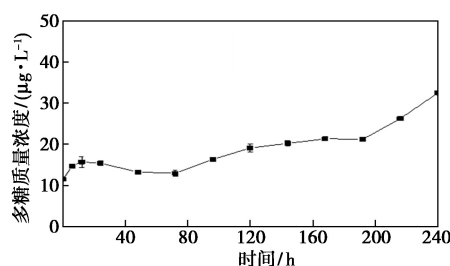
Fenton 处理可以将废水中的大分子难降解有机物分解成易降解的小分子有机物,这种方法会使废水的 COD 升高,使得卵囊藻在 Fenton 处理后的废水中生长情况不如在 PTA 出水和紫外预处理后的废水中,但是仍然比未处理 PTA 废水中的卵囊藻生长情况好。这是大分子有机物经过降解后对微藻的毒害作用减小的原因。在 0~96 h,废水中多糖质量浓度由初始的 $16.09 \mu\text{g/L}$ 缓慢上升至 $25.68 \mu\text{g/L}$;但是在 96 h 之后,多糖质量浓度先下降后波动上升,240 h 最终的质量浓度为 $31.65 \mu\text{g/L}$ 。



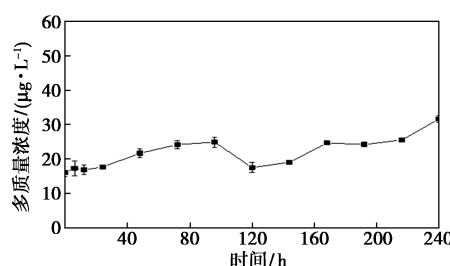
(a) 紫外预处理条件下的微藻浓度



(b) Fenton 预处理条件下的微藻浓度



(c) 紫外预处理条件下的多糖质量浓度



(d) Fenton 预处理条件下的多糖质量浓度

图 6 紫外和 Fenton 预处理 PTA 废水过程中的藻生理变化情况

以紫外预处理的 PTA 废水为介质,卵囊藻的单

位密度叶绿素含量如表 6 所示。由表 6 中可以看出,3 种光合色素的变化趋势基本一致,0~24 h 叶绿素 a 和类胡萝卜素的含量先减少后增加,叶绿素 b 含量先增加后减少。24 h 之后,3 种色素含量同步减少,初始单位密度叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素分别为 2.14×10^{-9} 、 0.63×10^{-9} 、 115.66×10^{-9} mg/cell,240 h 后叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素分别为 0.69×10^{-9} 、 0.30×10^{-9} mg/cell 和 30.05×10^{-9} mg/cell,分别是初始含量的 0.32、0.48、0.26 倍。单位密度光合色素含量减少与 PTA 废水缺乏合成光合色素的营养元素有关。

表 6 基于紫外预处理 PTA 废水处理过程中的微藻叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素变化情况

时间/h	叶绿素 a 含量/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)		叶绿素 b 含量/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)		类胡萝卜含量/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)	
	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差
0	2.14	0.04	0.63	0.05	115.66	2.91
6	2.00	0.00	0.67	0.08	104.85	6.00
12	2.01	0.05	0.66	0.02	106.66	6.89
24	2.05	0.02	0.65	0.06	108.67	4.85
48	1.83	0.03	0.58	0.05	97.74	1.79
72	1.77	0.04	0.57	0.03	92.65	6.34
96	1.60	0.07	0.52	0.06	79.01	2.59
120	1.60	0.09	0.52	0.06	84.73	2.29
144	1.36	0.04	0.44	0.03	71.68	4.27
168	1.37	0.01	0.45	0.02	72.69	4.87
192	0.83	0.03	0.28	0.00	40.62	1.30
216	0.72	0.02	0.28	0.02	33.75	1.63
240	0.69	0.01	0.30	0.01	30.05	0.77

以 Fenton 预处理的 PTA 废水为介质条件下,卵囊藻的单位密度叶绿素含量如表 7 所示。由表 7 中可以看出,0~6 h,叶绿素 a 和叶绿素 b 含量有少量减少,而类胡萝卜素含量增加;12 h 以后,叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素含量持续减少。叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素初始单位密度分别是 3.56×10^{-9} 、 0.94×10^{-9} mg/cell 和 182.08×10^{-9} mg/cell,240 h 后叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素分别是 1.32×10^{-9} 、 0.65×10^{-9} mg/cell 和 62.49×10^{-9} mg/cell,分别是初始含量的 0.37、0.69 和 0.34 倍。

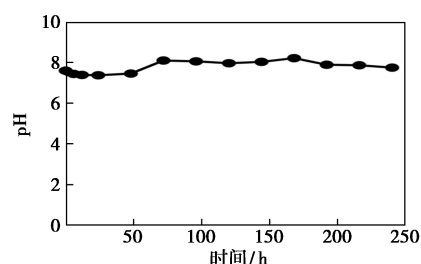
表 7 基于 Fenton 预处理 PTA 废水处理过程中的微藻叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素变化情况

时间/h	叶绿素 a 含量/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)		叶绿素 b 含量/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)		类胡萝卜含量/ (10^{-9} mg·cell $^{-1}$)	
	均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差
0	3.56	0.09	1.01	0.12	182.08	8.19
6	2.94	0.27	0.80	0.04	191.65	1.49
12	3.41	0.16	1.18	0.11	180.65	3.75
24	3.01	0.13	0.95	0.09	175.50	1.80
48	3.08	0.18	0.96	0.07	171.80	3.11
72	3.01	0.17	0.97	0.13	180.75	8.27
96	2.56	0.08	0.99	0.07	142.89	4.53
120	2.35	0.11	0.89	0.03	127.16	9.40
144	2.30	0.20	0.97	0.10	121.48	9.79
168	1.63	0.06	0.69	0.04	86.58	6.87
192	1.70	0.09	0.68	0.03	93.82	4.52
216	1.57	0.11	0.72	0.06	77.90	6.94
240	1.32	0.04	0.65	0.03	62.49	4.63

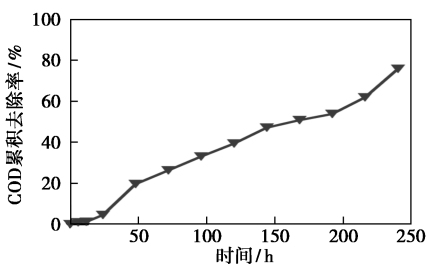
2.4.2 废水处理效果

以紫外预处理的 PTA 废水为介质,实验过程中废水 pH 和 COD 累积去除率的变化情况如图 7(a)、图 7(b) 所示。反应体系的初始 pH 为 7.6,初始 COD 质量浓度为 3 149 mg/L。由图 7(a)、图 7(b) 中可以看出,0~48 h 内,pH 由 7.6 波动下降至 7.7;72 h 之后,pH 先下降后上升再下降。最高 pH 出现在 168 h,为 8.2,240 h 时 pH 为 7.8。废水 COD 的累积处理率在实验过程中呈现出不断升高的趋势,且前 24 h 内 COD 降解效率升高不明显,48 h 之后 COD 去除率升高比较明显,240 h 时 COD 的质量浓度为 762 mg/L,累积处理率为 75.79%。

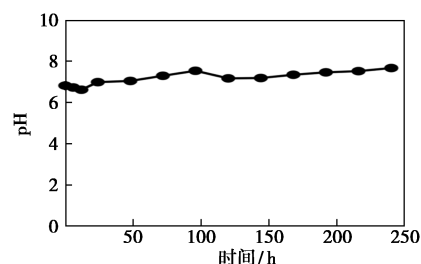
以 Fenton 预处理的 PTA 废水为介质,实验过程中废水 pH 和 COD 累积去除率的变化情况如图 7(c)、图 7(d) 所示。反应体系的初始 pH 为 6.8,初始 COD 质量浓度约为 4 993 mg/L。由图 7(c)、图 7(d) 中可以看出,0~12 h 内,pH 由 6.8 下降至 6.6;12~96 h,pH 波动上升,96 h 体系 pH 为 7.5;96~240 h,pH 先下降再上升。最高 pH 出现在 240 h,为 7.7。废水中 COD 的累积处理效率在 0~12 h 升高,12 h 的 COD 的去除率为 5.91%;23~96 h 之间 COD 的质量浓度几乎没有变化;120 h 之后,COD 有明显的降解,COD 质量浓度减少,COD 去除率提高,240 h 时 COD 累积去除率最高,为 58.18%。



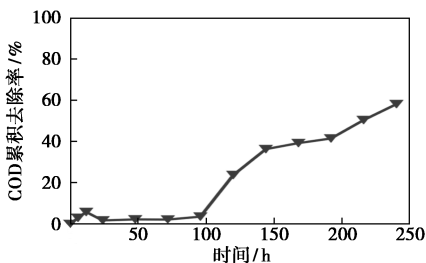
(a) 基于紫外的 pH 变化情况



(b) 基于紫外的 COD 累积去除率



(c) 基于 Fenton 的 pH 变化情况



(d) 基于 Fenton 的 COD 累积去除率

图 7 基于紫外和 Fenton 预处理 PTA 废水处理过程中的 pH 变化情况、COD 累积去除率

2.4.3 CO₂ 捕集效率分析

以紫外和 Fenton 预处理的 PTA 废水为介质,微藻在 PTA 废水中的固碳效率如表 8 所示。从表 8 中可以看出,以紫外预处理的 PTA 废水为介质时,6 h 和 12 h 固碳效率较低,分别为 87.73% 和 82.93%;24 h 之后微藻的固碳效率在 93%~99% 之间,平均固碳效率为 97.38%,整个实验过程的平均固碳效率为 96.18%。说明卵囊藻在紫外预处理后的 PTA 废水中对 10% CO₂ 的耐受性较好,对废水和 CO₂ 的适应性较好,可以在稳定生长的同时固定 CO₂。

表 8 基于紫外和 Fenton 预处理 PTA 废水处理过程中的 CO₂ 捕集率

时间/h	固碳效率/%	
	紫外预处理	Fenton 预处理
6	87.73	76.47
12	82.93	76.92
24	97.63	82.29
36	97.88	83.02
48	96.90	84.74
60	99.09	86.32
72	98.24	93.50
96	98.15	81.81
108	99.06	88.80
120	92.97	91.25
120	93.72	84.05
132	97.88	87.05
144	99.26	83.85
156	98.96	91.60
168	97.46	79.28
180	98.51	70.97
192	98.41	78.85
216	97.36	99.54
228	95.41	94.96
240	95.96	88.24

由表 8 中还可以看出,以 Fenton 预处理的 PTA 废水为介质时,在 216 h 时固碳效率最高,为 99.54%;180 h 固碳效率最低,为 70.97%。整个实验过程中 CO₂ 固定效率平均值为 85.37%,有小幅波动。说明卵囊藻在 Fenton 预处理后的 PTA 废水中,对 CO₂ 的适应性一般,固碳效果比较一般。

3 结论与展望

采用化工废水 PTA 废水代替微藻的 BG-11 培养基,分别研究了在 10% CO₂ 条件中,以 PTA 废水原水、PTA 废水生化出水、紫外预处理以及 Fenton 预处理后 PTA 废水为介质的卵囊藻的生长与生理情况、废水水质变化以及对 CO₂ 的捕集效率。结果表明,卵囊藻在 PTA 原水中无法正常生长,而在经过不同方式处理后的 PTA 废水中均可以实现增长。与 PTA 废水原水和 Fenton 预处理后的 PTA 废水相比,PTA 生化处理出水和紫外预处理后的 PTA 废水的固碳效果更好,说明以 PTA 废水为介质可以培养

(下转第 234 页)

- [6] 石凯, 安德成, 贺艳兵, 等. 基于聚合物电解质固态锂硫电池的研究进展和发展趋势[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(3): 479-492.
- [7] 张旭, 王志, 王旭, 等. 锂离子动力电池电解液的热稳定性[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1140-1143.
- [8] 李景坤, 廖小珍, 马紫峰. LiFePO₄ 正极材料制备过程研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1508-1512.
- [9] Tsao C H, Lin Y T, Hsu S Y, *et al.* Crosslinked solidified gel electrolytes via in-situ polymerization featuring high ionic conductivity and stable lithium deposition for long-term durability lithium battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 361: 137076.
- [10] Wang Q J, Song W L, Fan L Z, *et al.* Facile fabrication of polyacrylonitrile/alumina composite membranes based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel polymer electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 486: 21-28.
- [11] Gao H, Huang Y, Zhang Z, *et al.* Li_{6.7}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.15}Nb_{0.15}O₁₂ enhanced UV-cured poly(ethylene oxide)-based composite gel polymer electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 360: 137014.
- [12] Li X T, Han X Q, Zhang H R, *et al.* Frontier orbital energy-customized ionomer-based polymer electrolyte for high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51374-51386.
- [13] Zhang H R, Zhang J J, Ma J, *et al.* Polymer electrolytes for high energy density ternary cathode material-based lithium batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 2(1): 128-148.
- [14] Wang S Q, Wei C, Ding W W, *et al.* High-voltage sulfolane plasticized UV-curable gel polymer electrolyte[J]. *Polymers*, 2019, 11: 1306.
- [15] 高媛. 锂离子电池凝胶聚合物电解质的研究进展[J]. 科技创新导报, 2017, 14(6): 82-83, 85.
- [16] 袁鸽, 王梦琨, 等. 锂离子电池凝胶电解质研究进展[J]. 新能源进展, 2020, 8(4): 331-338.
- [17] Wang X L, Hao X J, Xia Y, *et al.* A polyacrylonitrile (PAN)-based double-layer multifunctional gel polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 37-47.
- [18] Jie J, Liu Y L, Cong L N, *et al.* High-performance PVDF-HFP based gel polymer electrolyte with a safe solvent in Li metal polymer battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 80-88.
- [19] Stephan A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(1): 21-42.
- [20] 薛景元, 侯博, 莫岩, 等. PVDF-HFP 基凝胶电解质用于 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 三元正极锂离子电池[J]. 材料导报 B, 2017, 31(6): 6-10.
- [21] 康树森, 杨程响, 等. 旋涂法制备 PEO-PAN-PMMA 三组分共混凝胶聚合物电解质[J]. 化学学报, 2020, 78: 1441-1447. ■

(上接第 228 页)

微藻, 同时实现废水处理和 CO₂ 捕集。微藻具有生长速度快、光合速率强、固碳成本低的优点, 以 PTA 废水为介质进行微藻固碳, 可以同时解决碳减排、水资源再利用和废水处理等多个目标。本研究采用的是圆柱型光生物反应器, 证明利用 PTA 废水为介质实现微藻捕集 CO₂ 技术的可行性。不同类型的反应器的光面积不同, 对废水处理效率和生物质生产率影响很大, 因此在工艺放大时需要考虑到微藻反应器的形态, 开展高效光生物反应器的研究, 进一步提高微藻对光的利用效率, 更有利于微藻的对废水有机物的去除与 CO₂ 捕集效率。

参考文献

- [1] Lu L, Guest J S, Peters C A, *et al.* Wastewater treatment for carbon capture and utilization[J]. *Nature Sustainability*, 2018, (1): 750-758.
- [2] Mannina G, Reboucas T F, Cosenza A, *et al.* A plant-wide wastewater treatment plant model for carbon and energy footprint: Model application and scenario analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 217: 244-256.
- [3] 廖莎, 薛冬, 李晓姝, 等. 微藻固碳技术基础及其生物质应用研究进展[J]. 当代化工, 2020, 49(6): 1175-1179+1183.
- [4] 胡小夫, 王凯亮, 沈建永, 等. 基于生物固碳技术的 CO₂ 资源化利用研究进展[J]. 华电技术, 2021, 43(6): 79-85.
- [5] 马咸莹, 摆倩文, 丁功涛. 不同氮源对栅藻和小球藻生长及固碳的影响[J]. 现代化工, 2021, 41(12): 140-145.
- [6] 章真, 刘晓军, 陈夏, 等. 微藻生物技术在碳中和的应用与展望[J]. 中国生物工程杂志, 2022, 42(Z1): 160-173.
- [7] 李伟, 康少锋. 微藻固碳技术研究现状及发展思路[J]. 生物产业技术, 2011, (6): 22-27.
- [8] Kleerebezem R, Pol L W H, Lettinga G. Anaerobic biodegradability of phthalic acid isomers and related compounds[J]. *Biodegradation*, 1999, 10: 63-73.
- [9] 崔晓明. 精对苯二甲酸生产废水处理技术进展[J]. 聚酯工业, 2014, 27(1): 1-5.
- [10] 马佳威, 雷玲, 钱枝茂, 等. 精制对苯二甲酸生产废水处理及回用技术探讨[J]. 能源化工, 2015, 36(6): 37-41.
- [11] Dulce María Arias, Enrica Uggetti, María Jesús García_Galán. Cultivation and selection of cyanobacteria in a closed photobioreactor used for secondary effluent and digestate treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587-588: 157-167. ■