

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.016

聚氨酯填料强化厌氧处理煤热解废水

史经新^{1,2}, 徐春艳², 韩洪军²

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究
重点实验室, 江苏 南京 210044; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨
150090)

摘要: 针对煤热解废水内高浓度酚类化合物在厌氧工艺中降解率较低和生物毒性较强的特点,设计了以聚氨酯填料为载体的强化厌氧处理煤热解废水系统,研究了厌氧污泥反应器和聚氨酯生物膜反应器对煤热解废水中高浓度酚类化合物降解率的影响。结果表明,当进水中总酚浓度为600 mg/L时,厌氧污泥反应器和聚氨酯生物膜反应器对总酚的降解率分别为18.3%和51.89%。相比于厌氧污泥反应器,聚氨酯生物膜反应器具有较强的耐冲击负荷能力和稳定的降解率。此外,高浓度酚类化合物对大麦种子和大型蚤具有较强的毒性抑制作用。相比于厌氧污泥反应器,高浓度酚类化合物经聚氨酯生物膜反应器处理后,其毒性抑制作用明显减弱。

关键词: 煤热解废水; 酚类化合物; 强化厌氧; 聚氨酯填料; 生物毒性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0102-05

Anaerobic Degradation of Coal Pyrolysis Wastewater Enhanced by Polyurethane Packing Media

SHI Jing-xin^{1,2}, XU Chun-yan², HAN Hong-jun²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The phenolic compounds with high concentration in coal pyrolysis wastewater have the characteristics of low degradation rate and high biotoxicity in anaerobic treatment process. To solve this problem, this paper designed an enhanced anaerobic sludge system packing with polyurethane for coal pyrolysis wastewater treatment, and investigated the effects of anaerobic sludge reactor and polyurethane biofilter on the degradation rate of high concentration phenolic compounds in coal pyrolysis wastewater. When the concentration of total phenol in influent was 600 mg/L, the degradation rates of total phenol in anaerobic sludge reactor and polyurethane biofilter were 18.3% and 51.89%, respectively. Compared with single anaerobic sludge reactor, the anaerobic biofilter packing with polyurethane media showed stronger impact load resistance and stable degradation rate. In addition, the high concentration phenolic compounds showed strong toxicity inhibition on barley seed and *Daphnia magna*. Compared with

基金项目: 国家重点研究计划项目(2017YFB0602804)

通信作者: 史经新 E-mail: 15667087192@163.com

anaerobic sludge reactor, the toxicity inhibition effect of high concentration phenolic compounds was significantly reduced after the treatment of biofilter packing with polyurethane.

Key words: coal pyrolysis wastewater; phenolic compounds; enhanced anaerobic treatment; polyurethane packing media; biotoxicity

煤热解废水主要来自反应炉中煤气、焦油、焦炭的洗涤和净化等过程,水质复杂。煤热解废水具有高有机质、高氨氮特点,主要以酚类化合物为主,同时含有大量芳香烃类、氮杂环类化合物、长链烷烃类、氨氮、氰等有毒有害物质,颜色呈深褐色且具有强烈的刺激性气味。其中,煤热解废水中芳香烃环状化合物成分所占比例较高,研究显示酚类、含氮杂环和多环芳烃所占有有机质比例高于80%^[1]。同时,随着反应温度降低,在低阶煤热解产物清洗时污染物更容易在水相中分配和积累,导致污染物总体负荷显著高于高温煤制气和煤制油产生的废水,且这些污染物多为有毒难降解物质。总之,煤热解废水可生化性较差、生物毒性较高。

煤热解废水中大量的酚类化合物成为制约其发展的重要瓶颈^[2]。所以,研究煤热解废水中酚类化合物的降解性能对于实现煤化工废水零排放、煤热解产业可持续发展,以及保护生态环境具有重要意义。根据煤热解废水的水质特点,技术路线主要由物化预处理、生物处理和深度处理三部分组成。其中生物处理包括EC厌氧塔-生物增浓-缺氧/好氧系统(EBA),EBA是一种成熟且高效的煤热解废水生物处理系统。其中,EC厌氧工艺可以提高煤热解废水中有毒难降解化合物的可生化性,为下一步处理工艺提供安全且稳定的水质环境。

EBA系统中,EC厌氧工艺性能的好坏直接关系到整个系统能否高效稳定运行。在降解高浓度有毒难降解有机物方面,厌氧工艺有着独特的优势,如容积负荷率高、剩余污泥少、动力消耗少、生物脱毒作用强、对改善废水的可生化性效果好等,因此得到了广泛应用。但高浓度酚类化合物在EC厌氧工艺中降解率很低,不利于后续工艺的高效稳定运行,也影响到了整个系统的出水水质。因此,为了更好地降解煤热解废水中的高浓度酚类化合物,需要强化厌氧技术。

目前,在厌氧强化降解煤化工废水领域,对填料的研究主要集中在活性炭上,而对其他填料的研

究却鲜有报道。聚氨酯(PU)是一种高分子合成亲水生物填料,其孔隙相互连通。该填料不仅具有简单的物理吸附功能,其表面还存在一些阳离子表面活性基团和亲水基团(如羟基),因此微生物和酶可以牢牢地固定在载体上。该生物载体适用于高浓度有机废水、炼油废水、日用化工废水、制药废水、城市污水等处理项目。笔者探讨了PU对厌氧段高浓度酚类化合物的强化降解效果。此外,酚类化合物具有较高的毒性,并且在煤化工领域缺乏简单、高效检测废水毒性的方法,为了更好地表征进出水毒性对环境 and 生态的影响,采用大麦种子毒性检测方法和大型蚤急性毒性检测方法探究煤化工废水被处理后的毒性。

1 材料与方法

1.1 废水水质和PU挂膜

试验废水和厌氧池污泥来自于河南义马某煤热解化工厂。该废水的COD为1 000~2 000 mg/L,总酚(TPh)为400~700 mg/L,根据需要稀释成不同浓度。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为120~160 mg/L,硫氰化物为60~70 mg/L,氰化物为0.5~2.5 mg/L,pH为7.0~8.0。

采用间歇培养法在厌氧瓶中进行PU载体的挂膜。污泥初始MLSS为15 000 mg/L、TPh为150 mg/L。R0反应器仅添加15 000 mg/L的厌氧污泥,R1反应器在厌氧污泥的基础上额外投加30%(75 mL)的PU填料。两个厌氧反应器置于恒温振荡培养箱中进行培养,温度为30℃,转速为135 r/min,暗置。反应器内废水每48 h更换一次,然后用新鲜废水替换上清液。连续运行30 d后,厌氧生物膜成功附着在PU上。

1.2 试验方法

小试:小试条件与挂膜相同,两个反应器运行120 d,分为4个阶段,各阶段的水力停留时间均为48 h,温度均为30℃,转速均为135 r/min。第1~4阶段的运行时间分别为第31~60天、第61~90天、第91~120天、第121~150天,TPh分别为150、300、450、600 mg/L。

大麦种子急性毒性试验:选择颗粒饱满的大麦种子,在去离子水中浸泡4 h(25℃、暗置、湿度为75%);在培养皿底部放置两张滤纸,在滤纸上均匀添加5 mL水样,以去离子水作为对照组;选择浸泡后的20粒种子均匀放置在滤纸上,观察种子萌发情况(25℃、暗置、湿度为75%);24 h后记录种子的萌发数,48 h后测量每个种子的根茎长度。相对种子萌发率(RSG)、相对根生长率(RRG)和萌发指数(GI)分别按式(1)~(3)计算。

$$RSG = \frac{\text{某水样种子发芽数}}{\text{对照组种子发芽数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$RRG = \frac{\text{某水样平均根茎长度}}{\text{对照组平均根茎长度}} \times 100\% \quad (2)$$

$$GI = \frac{RSG \times RRG}{100\%} \quad (3)$$

大型蚤急性毒性试验:该试验是在Serra等^[3]研究的基础上进行的。为了得到合适的24 h半最大效应浓度(EC₅₀),将进水稀释为0.1%、0.5%、1%、3%、5%、7%,将出水稀释为1%、3%、5%、10%、15%、20%。试验在6孔微孔板中进行,挑选10个新生大型蚤(<1 mm)进行试验,观察其24 h后的死亡情况。毒性参数(TU)计算如下:

$$TU = \frac{1}{EC_{50}} \times 100\% \quad (4)$$

1.3 分析项目及方法

COD和MLSS按照标准方法进行测定,TPh采用福林-酚试剂法测定^[4],pH采用pH测定仪测定。试验末期,取两反应器中的污泥,采用16S rRNA测序法分析微生物群落结构。

2 结果与讨论

2.1 降解效能分析

图1显示了不同阶段两个反应器中TPh浓度的变化。可知,阶段1中,当进水TPh浓度为150 mg/L时,R0和R1对TPh的降解率分别为77.19%和88.83%。可见,150 mg/L的TPh对厌氧微生物的毒性抑制作用是微弱的,因此两个反应器对酚类化合物都表现出较好的降解效果。阶段2中,当进水TPh浓度升高到300 mg/L时,两个反应器表现出了差异性。因为没有载体的强化作用,R0对TPh的降解率降低至27.27%。但是在PU的强化作用下,R1仍然保持着较好的降解效果,对TPh的降解率为61.89%。阶段3中,当TPh浓度升高到450 mg/L时,

R0和R1对TPh的降解率分别为21.23%和54.90%。可见,450 mg/L的酚类物质对厌氧污泥产生了强烈的抑制作用,因此R0对酚类物质的降解率急剧降低。同时在PU的强化作用下,R1表现出可对高浓度酚类物质稳定降解的优势。阶段4中,当进水TPh浓度升高至600 mg/L时,R0和R1对TPh的降解率分别为18.3%和51.89%。综上可见,相比于单纯的厌氧污泥反应器,这种建立在PU上的厌氧生物膜表现出较强的耐冲击负荷能力和稳定的降解效率。

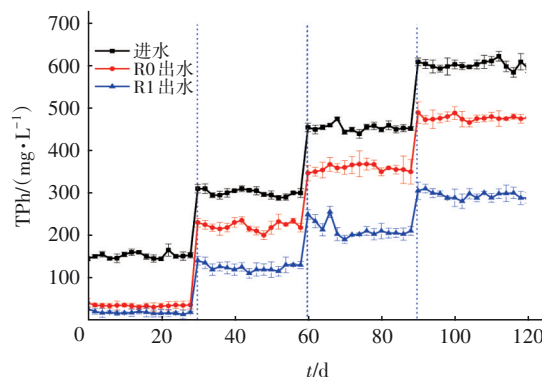


图1 不同反应器中TPh浓度的变化

Fig.1 Change of TPh concentration in different reactors

图2为不同反应器中COD浓度的变化,其对COD的降解效果与对TPh的类似。阶段1、2中,两个反应器对COD的降解率相差不大。阶段3、4中,当进水COD分别为1 200和1 600 mg/L时,R1对COD的降解率更高。PU具有阳离子表面活性基团和羟基等亲水性基团,可将酶和微生物牢牢固定在载体上。已有研究证明^[5],PU在处理高浓度有机废水、炼油废水、制药废水等污水时具有独特优势。

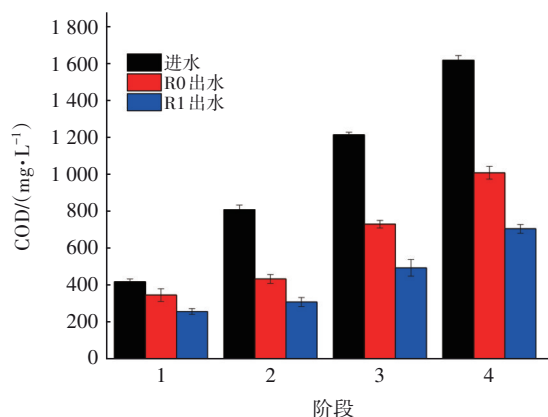


图2 不同反应器中COD浓度的变化

Fig.2 Change of COD concentration in different reactors

2.2 对大麦种子的毒性分析

图3显示的是阶段4中两个反应器进出水的大麦种子急性毒性试验结果。RSG的变化表明进水对大麦种子的萌发有较强抑制作用。对照组中,20粒种子都成功萌发,但是进水组仅仅有两粒种子萌发。R0出水的RSG值为50%,即在20粒种子中有10粒种子正常萌发。而R1出水的RSG值为85%,即在20粒种子中有17粒种子正常萌发。可见,经R1处理后,出水对大麦种子的萌发抑制作用大幅削弱。

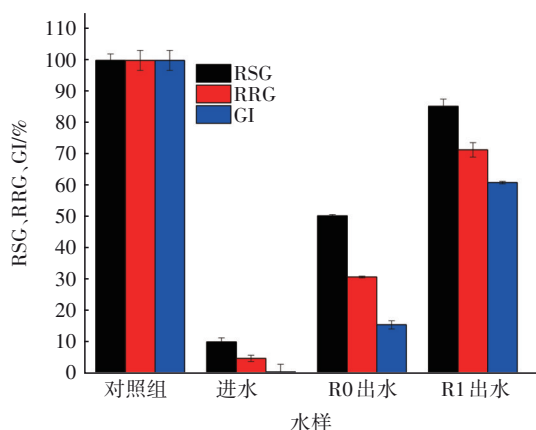


图3 大麦种子急性毒性试验结果

Fig.3 Results of acute toxicity test on barley seed

在检测废水毒性过程中,RRG往往比RSG更为准确。结果显示,进水、R0出水和R1出水的RRG值分别为4.76%、30.78%和71.42%。对照组中,20粒种子48 h根茎的平均长度约为21 mm,但是进水中20粒种子48 h根茎的平均长度仅为1 mm,意味着进水对种子根茎的生长具有强烈的抑制作用。R0出水中根茎的平均长度约为6.46 mm,说明厌氧污泥反应器具有一定的脱毒作用,但是效果并不理想。R1出水中根茎的平均长度约为15.0 mm,说明在PU的强化作用下,相比于厌氧污泥反应器,R1具有更强的脱毒能力和对酚类化合物更高的降解效率。

GI值表示了水样对种子萌发和根系伸长联合抑制作用的强弱。从图3可知,进水、R0出水和R1出水的GI值分别为0.48%、15.49%和60.95%。可见,进水对大麦种子有较强的毒性抑制作用。经R0处理后,毒性抑制作用有所减弱,但出水仍具有较强的毒性抑制作用。经R1处理后,其毒性抑制作用大幅减弱。

2.3 对大型溞的毒性分析

大型溞急性毒性试验结果表明,进水、R0出水和R1出水24 h的 EC_{50} 分别为0.56%、4.55%、11.34%。可见,进水对大型溞有较高的抑制作用和急性毒性作用。进水经R1处理后,出水24 h的 EC_{50} 大幅升高,说明PU厌氧生物膜对酚类物质有明显的脱毒作用。根据TU值将急性生物毒性分为5个级别:1级,没有急性毒性, $TU < 0.4$;2级,轻微的急性毒性, TU 为0.4~1.0;3级,急性毒性, TU 为1~10;4级,急性毒性高, TU 为10~100;5级,急性毒性很高, $TU \geq 100$ 。进水、R0出水和R1出水的 TU 值分别为178.57、21.98、8.82。可见,进水为5级,具有非常高的急性毒性。经R0处理后,废水急性生物毒性水平降低为4级。经R1处理后,毒性水平降低为3级。显然,R1可以降低对生物的急性毒性抑制作用,从而更有效地降低废水对环境的毒性影响。

2.4 微生物群落结构分析

图4展示了两个反应器中厌氧污泥的微生物群落结构。可以看出,主要的属包括 *Giesbergeria*、*Aminicenantes_genera_incertae_sedis*、*Caldisericum*、*Syntrophorhabdus*、*Syntrophus*、*Methanothrix*、*Levilinea*、*Smithella*、*Geobacter*、*Desulfomicrobium*、*Longilinea* 和 *Malikia*。*Giesbergeria*在R1中的占例很大(42.55%),但在R0中几乎不存在,说明载体PU有利于*Giesbergeria*的大量富集。有研究显示,*Giesbergeria*对难降解有机物、油类废弃物、外源生物等污染物的生物降解起主要作用^[6]。*Aminicenantes_genera_incertae_sedis*在R0中大量存在(占比为19.53%),但是在R1中该菌属的占比却大幅下降(3.26%),说明PU不利于其富集。Xu等^[7]证实,*Aminicenantes_genera_incertae_sedis*是高温油田废水中的优势群落,具有降解烃类物质的能力。菌属*Caldisericum*已被证实可在厌氧条件下可以降解氮杂环化合物,能促进可降解污染物和石油中有机物的水解^[8]。该研究的两个反应器中都含有丰富的*Caldisericum*,丰度分别为7.23%和6.41%。Franchi等^[9]已经证实,在厌氧条件下*Syntrophorhabdus*可以降解酚类物质。这两个反应器中都含有丰富的*Syntrophorhabdus*,丰度分别为4.81%和3.08%。*Syntrophus*在两个反应器中占比类似,丰度分别为6.73%和5.39%。有研究表明^[10],在厌氧条件下*Syntrophus*具有裂解芳香族环状化合物的能力。

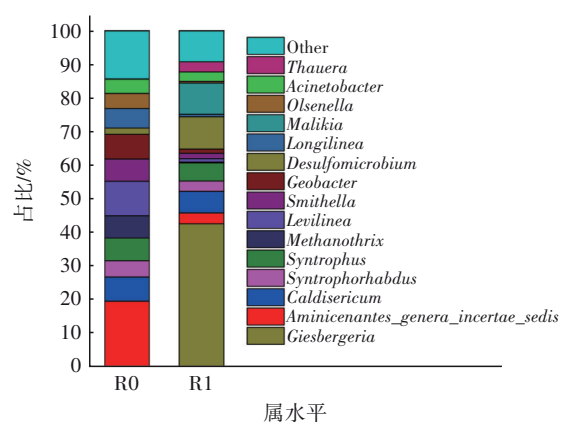


图4 属水平上的细菌群落结构

Fig.4 Bacterial community structure at genus level

综上所述,载体PU在厌氧条件下对高浓度酚类化合物具有明显的强化降解和脱毒作用,其强化作用主要来源于:①厌氧微生物在PU载体上形成了稳定的生物膜,该生物膜有利于反应器稳定高效运行;②PU具有一定的吸附能力,可以提高挂膜速度,并增加污染物与微生物接触的机会;③PU可以提高反应器的生物量,丰富微生物群落结构;④PU有利于一些优势功能菌属的富集,如 *Giesbergeria*、*Caldiseicum*、*Syntrophus*、*Desulfomicrobium*、*Malikia* 和 *Thauera*。

3 结论

在聚氨酯填料的强化作用下,厌氧生物膜反应器对高浓度酚类物质和COD表现出稳定高效的降解效率。大麦种子毒性试验和大型急性毒性试验表明,高浓度酚类化合物经聚氨酯生物膜反应器处理后,其毒性抑制作用明显减弱。聚氨酯填料有利于一些优势功能菌属的富集,如 *Giesbergeria*、*Caldiseicum*、*Syntrophus*、*Desulfomicrobium*、*Malikia* 和 *Thauera*。

参考文献:

- [1] ZHENG M Q, HAN Y H, XU C Y, *et al.* Selective adsorption and bioavailability relevance of the cyclic organics in anaerobic pretreated coal pyrolysis wastewater by lignite activated coke[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 64-73.
- [2] ZHAO Q, LIU Y. State of the art of biological processes for coal gasification wastewater treatment [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(5): 1064-1072.

- [3] SERRA T, SOLER M, POUS N, *et al.* *Daphnia magna* filtration, swimming and mortality under ammonium, nitrite, nitrate and phosphate[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 331-337.
- [4] LI X C, HU Q P, JIANG S X, *et al.* *Flos Chrysanthemi Indici* protects against hydroxyl-induced damages to DNA and MSCs via antioxidant mechanism[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015, 19(4): 454-460.
- [5] SHI J X, XU C Y, HAN Y X, *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.
- [6] DAS S, DASH H R, MANGWANI N, *et al.* Understanding molecular identification and polyphasic taxonomic approaches for genetic relatedness and phylogenetic relationships of microorganisms [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2014, 103: 80-100.
- [7] XU D, ZHANG K, LI B G, *et al.* Simulation of in situ oil reservoir conditions in a laboratory bioreactor testing for methanogenic conversion of crude oil and analysis of the microbial community [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 136: 24-33.
- [8] CHENG L, SHI S B, LI Q, *et al.* Progressive degradation of crude oil *n*-alkanes coupled to methane production under mesophilic and thermophilic conditions [J]. *PLoS One*, 2014, 9(11): e113253.
- [9] FRANCHI O, ROSENKRANZ F, CHAMY R. Key microbial populations involved in anaerobic degradation of phenol and *p*-cresol using different inocula [J]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2018, 35: 33-38.
- [10] CENTURION V B, MOURA A G L, DELFORNO T P, *et al.* Anaerobic co-digestion of commercial laundry wastewater and domestic sewage in a pilot-scale EGSB reactor: the influence of surfactant concentration on microbial diversity[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 127: 77-86.

作者简介:史经新(1990-),男,江苏徐州人,博士,副教授,从事高浓度难降解有机工业废水处理研究和应用工作。

E-mail:15667087192@163.com

收稿日期:2019-07-02

修回日期:2019-08-13

(编辑:任莹莹)