



吴雪茜,郑彭生.折流式厌氧反应器处理高酚煤气化废水试验研究[J].能源环境保护,2019,33(6):23-26.
WU Xueqian,ZHENG Pengsheng. Experimental study on treatment of high-phenol coal gasification wastewater by a baffled anaerobic reactor[J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(6): 23-26

移动扫码阅读

折流式厌氧反应器处理高酚煤气化废水试验研究

吴雪茜,郑彭生

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,杭州 311201)

摘要:针对固定床气化废水总酚浓度高、毒性强、可生化性差等特点,采用折流式厌氧反应器(ABR)进行强化处理,分析了 ABR 反应器启动过程和总酚、COD、B/C 处理效果。结果表明,在稀释原水并添加 20 mg/L 邻苯二酚作为共代谢基质下,ABR 反应器在 32 d 内完成快速启动。稳定运行期,在进水 COD 1 458~1 773 mg/L、进水总酚 396~473 mg/L,进水 pH 7.71~8.16、水温 30 ±1 ℃ 的条件下,ABR 出水 COD、总酚浓度分别为 793~1 004 mg/L、227~271 mg/L,COD、总酚的平均去除率分别为 45.0%、42.3%,废水可生化性由 0.131 提高至 0.403。

关键词:煤气化废水;折流式厌氧反应器;厌氧菌;可生化性

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)06-0023-04

Experimental study on treatment of high-phenol coal gasification wastewater by a baffled anaerobic reactor

WU Xueqian, ZHENG Pengsheng

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China
Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: According to the high concentration, strong toxicity and poor biodegradability of total phenols in the gasification wastewater of Lurgi Gasifier, a baffled anaerobic reactor (ABR) was used to treat the gasification wastewater of Lurgi Gasifier. The start-up process of ABR were studied, as well as the treatment effect of total phenols, COD and B/C. The results showed that ABR reactor started up quickly in 32 days in a co-metabolism matrix which combining diluting raw water with 20 mg/L catechol. During the stable operation period, the effluent concentrations of COD and total phenol were 793~1 004 mg/L and 227~271 mg/L, respectively, the average removal rates of COD and total phenol were 45.0% and 42.3%, the biodegradability of wastewater was increased from 0.131 to 0.403, under the conditions of influent concentration of COD and total phenol 1 458~1 773 mg/L, 396~473 mg/L, water temperature of 30±1 ℃ and pH of 7.71~8.16.

Key words: Coal gasification wastewater; Anaerobic Baffled Reactor(ABR); Anaerobic bacteria; Biodegradability

0 引言

煤制气是高耗水产业,水资源消耗量和废水产生量均很大,而我国大型煤制气项目所在地区水资源相对匮乏,水环境容量有限,废水处理尤为

重要^[1]。煤气化废水主要来自煤气化过程中粗煤气洗涤、冷却及净化过程排水,含有大量有毒有害物质。其中有机物质包括酚类、芳香族化合物、多环芳烃、芳胺类、噻吩类、氮杂环类、长链烷烃类等,酚类物质(如苯酚、甲基酚、多元酚)、多环芳烃

等化合物一起贡献废水 COD 的 60%~80%^[2]。同时,煤气化废水具有水量大,水质复杂,污染物浓度高的特点^[3~5]。其中,固定床气化废水处理难度大,一般含单元酚 2 900~8 450 mg/L、多元酚 1 500~4 250 mg/L, COD 13 500~70 000 mg/L, B/C=0.12~0.21,成分复杂,毒性高且可生化性差,需重点考虑难降解有机污染物和氨氮的有效去除。

目前,国内外普遍采用“预处理+生物处理+深度处理”的工艺路线处理煤气化废水^[6~9]。其中,生物处理作为煤气化废水处理技术的关键环节,其处理效果直接关系到整个处理系统的运行状况和出水水质,是目前煤气化废水处理领域的热点问题。煤气化废水经预处理后,COD 仍能达到 2 000~4 000 mg/L、总酚能达到 300~800 mg/L,具有较大生物毒性^[10],单纯采用好氧或厌氧工艺对于煤气化废水难以取得预期效果,业内普遍采用厌氧+好氧技术。高效的煤气化废水厌氧工艺可促进废水中的大分子难降解污染物分解为易降解的小分子污染物,降低酚类化合物浓度^[11,12],减少有毒有害物质对微生物群落的影响^[13],提高可生化性^[14],有效促进后续好氧段的稳定运行,实现好氧段 COD、总酚和氨氮的高效去除^[15,16]。目前,国内外针对厌氧段的研究主要集中于水解酸化工艺的优化^[17],存在较大的发展空间。

本文针对煤气化废水毒性高、可生化性低、处理难度大等特点,采用折流式生物反应器(ABR)接种厌氧菌群,对固定床气化废水预处理段出水进行强化处理,研究启动过程与特征污染物去除规律。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用的新型 ABR 反应器结构如图 1 所示,该反应器材质为有机玻璃,由 5 个反应隔室串联而成,每个隔室由一个降流区和一个升流区组成。各室升流区以 60%填充率填充 30×30×30 mm 聚氨酯载体,原水由计量泵打入反应器中,反应器内采用加热器控制水温在 30±1 ℃,HRT 为 24 h。

1.2 试验水质

试验用水为某煤制天然气公司气浮池出水,固定床气化废水在前端预处理单元已经过酚氨回收、隔油沉淀、气浮处理。试验期间水质情况为:COD 浓度 1 458~1 773 mg/L、总酚浓度 396~473 mg/L、水温 30±1 ℃、pH 7.71~8.16。

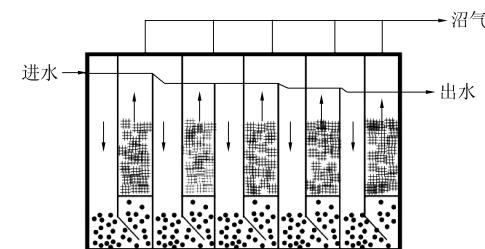


图 1 试验用 ABR 反应器结构图

1.3 试验过程

试验接种由甲烷丝状菌、产甲烷球菌组成的复合微生物菌剂,接种率为 5%。本试验可以分为快速启动阶段与稳定运行阶段。启动阶段运行时间为 32 d,以稀释原水的方式降低驯化初期高浓度酚类化合物对菌群的抑制作用,逐渐减少稀释倍数直至 COD 和总酚浓度分别为 1 579 mg/L 和 466 mg/L,每天向进水中加入 20 mg/L 邻苯二酚作为共代谢基质以缩短启动期时间^[18]。定期取样测定 COD、总酚浓度。当 COD 去除率在 40%以上且呈现较好的污泥性状时,说明反应器启动已顺利完成。稳定运行期为 48 d,反应器运行期间每 4 d 测定 B/C 以考察废水可生化性变化规律。每隔 16 d 从反应器的 5 个隔室取样口取样分析 COD 及 pH,分析反应器沿程污染物降解规律。

2 结果与分析

2.1 反应器对 COD 及总酚的去除效果

反应器对 COD 去除效果如图 2 所示。试验期间,启动期 32 d 内反应器进水 COD 浓度由 85 mg/L 逐步提升至 1 579 mg/L,出水 COD 去除率变化范围为 22.4%~43.7%,反应器启动完成,经过对厌氧污泥的观测可发现,在反应器底部形成了颗粒污泥层,颗粒污泥形状规整,结构密实、平滑。通过镜检分析污泥生物相组成可知,污泥中的微生物主要以产甲烷丝状菌、产甲烷球菌和产甲烷八叠球菌、产甲烷短杆菌为主,进入稳定运行期。稳定运行期,进水 COD 浓度为 1 458~1 773 mg/L,系统出水 COD 浓度为 793~1 004 mg/L,系统对 COD 去除率达到 42.0%~46.7%,平均去除率为 45.0%。

反应器对总酚去除效果如图 3 所示。试验期间,启动期 32 d 内反应器进水总酚浓度由 16 mg/L 逐步提升至 466 mg/L,期间总酚去除率变化范围为 7.7%~40.1%。稳定运行期进水总酚浓度为 396~473 mg/L,出水总酚浓度变化为 227~271 mg/L,系统对总酚去除率为 40.2%~44.6%,平均

去除率为 42.3%，总酚去除效果较为理想。

固定床气化废水中含有大量的有毒有害物质，苯酚及其衍生物对微生物有抑制作用^[19]。大量研究证实酚类物质进水浓度在其抑制浓度范围内得到有效降解是基质的生物可利用度和微生物的共代谢效应共同作用的结果^[20,21]。合适的共代谢基质能够诱导或刺激微生物朝有利于难降解有机物分解的方向上变异，加速微生物菌群的驯化和结构调整，从而适应生长基质与难降解有机物协同代谢的环境^[22]。本试验启动期添加 20 mg/L 邻苯二酚作为共代谢基质^[18]，能缩短反应器启动速度，缓解有毒物质对厌氧微生物的毒性作用。

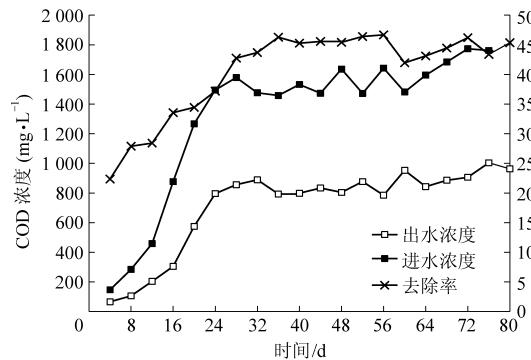


图 2 反应器对 COD 去除效果

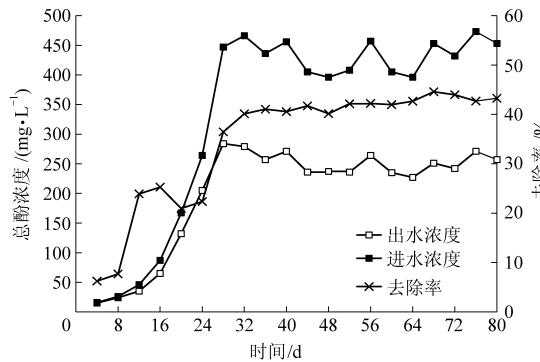


图 3 反应器对总酚去除效果

2.2 反应器对 B/C 的优化效果

由图 4 可知，进水 B/C 为 0.131。出水 B/C 随着培养时间的增加而增长，32 d 启动期内，B/C 由 0.131 增长到 0.266。稳定运行期间，B/C 由 0.266 提高到 0.403。废水可生化性得到有效提高。有研究者^[23]对固定床废水厌氧处理后的产物进行了 GC/MS 分析，结果表明邻、间、对甲基苯甲酸等代谢中间产物在厌氧产甲烷反应阶段被有效降解^[24]，且对杂环化合物、多环化合物以及长链脂肪烃的也有一定的降解效果。这也证明厌氧生物处理能有效降解固定床废水的酚类物质，简

化复杂有机物的结构^[25]，从而改善废水的可生化性，满足后续好氧单元处理要求。

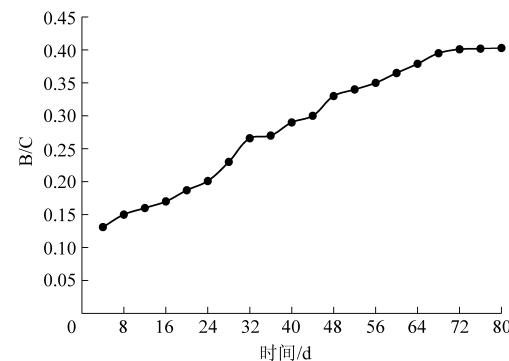


图 4 反应器对出水 B/C 的影响

2.3 反应器沿程 COD 降解规律

为研究折流板反应器处理固定床气化废水的工艺特性，考察了 COD 浓度及厌氧细菌群落的沿程变化。COD 浓度变化如图 5 所示，不同进水浓度下，第 1 隔室至 5 隔室的 COD 平均去除率分别为 20.1%、7.6%、12.1%、6.0%、5.3%。每隔室污泥表观性状呈现以下规律：第 1、第 2 隔室污泥呈现灰黑色，粒径较大，沉降性良好；第 3、4、5 隔室呈现黑色，粒径较小，多数颗粒表面光滑，沉降性良好。通过镜检发现，在反应器中形成了良好的分级厌氧细菌群落：第 1 隔室以短杆菌占优势，污泥中夹杂有丝状菌；第 2 隔室以球菌占优势，杆菌数量也较多；第 3 隔室以丝状菌、杆菌为主；第 4、5 隔室以丝状菌和短杆菌为主。分析其原因为，固定床气化废水进入第 1 隔室后与其中微生物充分混合，其中可被微生物直接利用的可发酵基质可有效地得到降解，而非溶解态的 COD 也可充分被隔室内污泥吸附或沉降于反应器底部。运行 16 d 后第 1 隔室 pH 由 7.6 下降至 5.8 也证明了大部分有机物发生水解酸化，产生大量有机酸、醇等中间产物。当废水进入第 2 隔室时，大部分可直接利用的物质已被消耗，主要发生的是水解酸化反应，COD 去除率相对不高。进入第 3 隔室时，由于厌氧菌群产甲烷菌可消耗苯酚、甲基苯酚等一元酚和挥发性脂肪酸等小分子物质，因此 COD 去除率较高，而第 4 和第 5 隔室细菌整体数量较少，COD 去除率相差不大，主要起到稳定水质的作用。

3 结论

(1) 采用折流式生物反应器(ABR)对固定床气化废水预处理段出水进行厌氧生物处理，接种 5% 厌氧菌群，并在 32 d 内快速完成反应器启动，

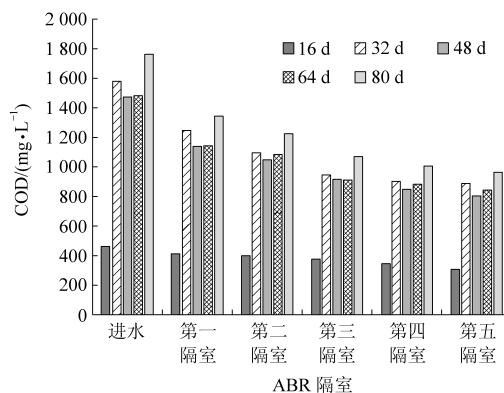


图5 不同运行时间下ABR各隔室中COD浓度变化

COD 和总酚去除率分别达到 43.7% 和 40.1%。

(2) 稳定运行期，在进水 COD 1 458 ~ 1 773 mg/L、进水总酚 396 ~ 473 mg/L，进水 pH 7.71~8.16、水温 30±1 °C 的条件下，ABR 出水 COD、总酚浓度分别为 793 ~ 1 004 mg/L、227 ~ 271 mg/L，COD、总酚的平均去除率分别为 45.0%、42.3%，废水可生化性由 0.131 提高至 0.403。

(3) ABR 反应器沿水流方向形成了具有多样性的厌氧菌群，第 1 隔室至第 5 隔室的 COD 平均去除率分别为 20.1%、7.6%、12.1%、6.0%、5.3%。

参考文献

- [1] 王卓, 张潇源, 黄霞. 煤气化废水处理技术研究进展 [J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 24~35.
- [2] Ji Q, Tabassum S, Hena S, et al. A review on the coal gasification wastewater treatment technologies: past, present and future outlook [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 126 (Complete): 38~55.
- [3] 藤吉文, 乔勇虎, 宋鹏汉. 我国煤炭需求、探查潜力与高效利用分析 [J]. 地球物理学报, 2016, 59(12): 4633~4653.
- [4] 马新华. 天然气与能源革命: 以川渝地区为例 [J]. 天然气工业, 2017, 37(1): 1~8.
- [5] Peter, Kuschk, Ulrich, et al. Batch methanogenic fermentation experiments of wastewater from a brown coal low-temperature coke plant [J]. Journal of Environmental Sciences (English), 2010, 22(2): 192~197.
- [6] 郑彭生, 郭中权. 国内煤气化废水处理关键问题分析 [J]. 水处理技术, 2018, 44(3): 17~20.
- [7] 贾永强, 李伟, 王丽梅, 等. 新型组合工艺对高浓度煤气化废水处理的试验研究 [J]. 工业水处理, 2013, 33(11): 64~67.
- [8] 吴翠荣. 煤气化废水深度处理技术研究 [J]. 工业水处理, 2012, 32(5): 73~75.
- [9] Li P, Ailijiang N, Cao X, et al. Pretreatment of coal gasification wastewater by adsorption using activated carbons and activated coke [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 482: 177~183.
- [10] 纪钦洪, 于广欣, 张振家. 高浓含酚煤气化有机污水处理研究进展 [J]. 水处理技术, 2015(3): 6~10.
- [11] 林于廉, 王静, 邓鑫洁. O₃/UASB/AUSB 工艺处理煤气化废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2015(15): 32~34.
- [12] Wang W, Ma W, Han H, et al. Thermophilic anaerobic digestion of Lurgi coal gasification wastewater in a UASB reactor [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2441~2447.
- [13] Nakhla G F, Suidan M T. Anaerobic toxic wastes treatment; dilution effects [J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 42 (1): 71~86.
- [14] Wang W, Han H, Yuan M, et al. Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition [J]. 环境科学学报(英文版), 2010, 22(12): 40~46.
- [15] 李咏梅, 彭永臻, 顾国维, 等. 焦化废水中有机物在 A1-A2-O 生物膜系统中的降解机理研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 242~248.
- [16] Meng X, Li H, Sheng Y, et al. Analysis of a diverse bacterial community and degradation of organic compounds in a bioprocess for coking wastewater treatment [J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(41): 19096~19105.
- [17] 赵慧霞, 朱花, 纪钦洪, 等. 煤制天然气废水的水解酸化法处理工艺 [J]. 净水技术, 2013, 32(4): 45~50.
- [18] 郭中权, 吴雪茜, 杨建超, 等. 处理高酚高氨氮煤气化废水厌氧菌培养试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 49~53.
- [19] 姚显阳, 梁英, 梁家豪, 等. 升流式厌氧污泥床反应器处理含酚废水研究进展 [J]. 水处理技术, 2017(7): 18~22+27.
- [20] Barret M, Carrère H, Delgadillo L, et al. PAH fate during the anaerobic digestion of contaminated sludge: Do bioavailability and/or cometabolism limit their biodegradation [J]. Water Research, 2010, 44(13): 3800~3806.
- [21] 柯水洲, 张明, 胡翔, 等. 苯酚厌氧降解的研究及应用 [J]. 工业水处理, 2007, 27(2): 9~12.
- [22] 王伟, 潘尚磊, 张静, 等. 厌氧共代谢分解难降解有机物的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2014, 37(6): 78~82.
- [23] 纪钦洪. 厌氧-好氧组合工艺处理鲁奇炉气化废水试验研究 [J]. 现代化工, 2017(8): 178~181.
- [24] Zhao Qian, Han Hongjun, Xu Chunyan, et al. Effect of powdered activated carbon technology on short-cut nitrogen removal for coal gasification wastewater [J]. Bioresource Technology, 142 (Complete): 179~185.
- [25] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (10): 4044~4064.