



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006122

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

潘小芳, 宁静, 吕楠, 等. 微生物辅助铁炭微电解与生化组合工艺处理酚醛废水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 972-981.
PAN Xiaofang, NING Jing, LYU Nan, et al. Treatment of phenolic wastewater by microbiological assisted iron-carbon microelectrolysis and biochemical process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 972-981.

微生物辅助铁炭微电解与生化组合工艺处理酚醛废水

潘小芳¹, 宁静¹, 吕楠^{1,2}, 李俊杰^{1,2}, 周铭典^{1,2}, 王汝明^{1,2}, 朱葛夫^{1,*}

1. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 厦门 361021

2. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 潘小芳(1990—), 女, 硕士, 助理研究员。研究方向: 高浓度有机废水的厌氧生物处理。E-mail: xfpan@iue.ac.cn

*通信作者: 朱葛夫(1978—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 厌氧功能微生物及其应用技术。E-mail: gfzhu@iue.ac.cn

摘要 为实现酚醛废水的高效低成本处理, 开发了“微生物辅助铁炭微电解-厌氧折流板反应器耦合微生物电解除池 (ABR-MECs)-序批式活性污泥法 (SBR)”组合工艺。应用该工艺对酚醛树脂生产废水进行了处理, 结果表明: 采用微生物辅助铁炭微电解进行预处理, 可大大提高酚醛废水的可生化性, 降低工艺预处理成本; 厌氧段 ABR-MECs 工艺可实现苯酚 90.20%~94% 的去除, 甲醛 97% 的去除; 好氧段 SBR 工艺出水中 COD<100 mg·L⁻¹, 苯酚浓度<1 mg·L⁻¹, 甲醛未检出, 达到《中华人民共和国污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的三级排放标准。组合工艺中预处理成本约为 10.48 元·m⁻³, 厌氧处理的成本约为 22.35 元·m⁻³, 相较于常规处理工艺, 具有一定的成本优势。以上研究结果可为实现酚醛废水高效低成本去除提供参考。

关键词 酚醛废水; 微生物辅助铁炭微电解; ABR-MECs; SBR; 组合工艺

在 2014—2018 年, 我国年产酚醛树脂量由 8.970×10⁵ t 增加到 1.303×10⁶ t, 年复合增长率为 9.78%。随着酚醛树脂产量的增加, 其相应生产废水的量也在逐年增加。据统计, 每生产 1 t 热固性酚醛树脂约产生 0.90 m³ 的高浓度有机废水^[1]。酚醛废水中含有大量挥发酚、苯酚和游离甲醛, 还含有部分甲醇和少量低分子树脂等有毒物质, 其中, 甲醛>1 000 mg·L⁻¹、苯酚>5 000 mg·L⁻¹、COD>10 000 mg·L⁻¹。

目前, 通常采用多种工艺联合的方法来处理酚醛废水, 以化学-生物联用法较为普遍^[2-6]。然而, 化学法的预处理需要添加药剂, 不仅提高了运行成本, 而且残留的药剂还会影响后续生化反应。例如, 在微电解+Fenton 氧化预处理过程中, H₂O₂ 的残留会对后续生化反应造成不利影响, 同时氧化剂的大量消耗会导致运行成本升高^[2]。因此, 本课题组前期开发了微生物辅助铁炭微电解的预处理工艺, 实现了酚醛废水中有机物低成本的有效去除, 且提供了废水的可生化性。厌氧处理

收稿日期: 2020-06-19; 录用日期: 2020-10-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0500202-04); 国家自然科学基金资助项目 (21477122, 51678553, 51808525, 21876167); 厦门市科技计划项目 (3502Z20182003); 厦门市水环境安全与水质保障工程技术研究中心创新基金项目 (WES&WQGE201901); 中国科学院战略重点研究项目 (XDA23030301)

工艺和好氧处理工艺的联合是当前处理酚醛废水的常用生物处理方法^[3-5], 然而, 微生物对苯酚和甲醛浓度较为敏感, 苯酚对大部分微生物有毒, 是生物转化过程中的抑制性底物。但在低浓度时, 苯酚可以被生物降解^[4-5]。甲醛具有抗微生物性质, 能与细胞内蛋白质结合, 使细胞失去活力。 $2.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醛对厌氧生物过程造成50%的抑制^[7]。有研究^[8]还表明, 甲醛的生物降解需要将甲醛浓度控制在 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。相对于好氧菌, 厌氧菌对苯酚和甲醛的浓度更为敏感^[6]。然而, 对于高浓度有机废水, 厌氧生物处理具有产能和治污相结合的优点, 是目前污染物资源化最有效最直接的方式^[9]。且本课题组前期研究结果也表明, 传统的厌氧生物技术对高浓度苯酚的降解具有一定的限制性。因此, 如何实现厌氧工艺处理对高浓度苯酚废水的高效处理是本研究要解决的问题。

虽然传统的厌氧技术对苯酚和甲醛的降解能力有限, 但近年来兴起的微生物电化学系统 (bio-electrochemical system, BES) 为厌氧系统中乙酸的高效利用和加快有机物梯级降解提供了新的研究思路和技术创新路线^[10]。作为 BES 的一种, 微生物电解池 (microbial electrolysis cell, MEC) 的产甲烷过程能在无质子膜的单室 MEC 中轻易实现, 这样的 MEC 可以看成是耦合了微生物电化学催化的厌氧反应器, 只需要在厌氧系统中插入电极并施加一定的电压即可实现在阳极氧化有机物和在阴极产甲烷。此外, 产甲烷 MEC 的电极制作还无需贵金属催化剂从而大大降低了运行成本并提高了可操作性^[11]。因此, MEC 在实际应用中更受青睐^[12-13]。有研究^[14]表明, 厌氧折流板反应器耦合微生物电解池体系 (anaerobic baffled reactor, ABR-MECs) 对高浓度难降解有机废水的去除具有优势。同时还发现中温的 ABR-MECs 中试系统实现了对污水中有机能源的高效挖掘, 微生物电化学强化对厌氧系统的产甲烷增益作用远大于其增加的能耗^[15]。

基于以上研究结果, 本研究在构建酚醛废水处理组合工艺过程中, 在借鉴常用的预处理-厌氧-好氧的工艺联合的基础上, 进行了新的技术探究, 引入 ABR-MECs 作为酚醛废水处理组合工艺的厌氧段工艺, 且采用前期探究中获得的高效低成本的微生物辅助铁炭微电解为预处理工艺, 好氧段选择运行高效稳定且操作简单序批式活性污泥反应器 (sequencing batch reactor, SBR), 并针对新构建的组合工艺进行了酚醛废水的处理性能分析和经济分析。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

预处理实验选用的铁碳填料购买于南京宝热化工公司, 其密度约为 $1\,200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 比表面积约为 $1.20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 空隙率 $>65\%$, 规格直径为 2.50 cm , 物理强度 $\geq 1\,000 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。铁碳填料纯度为 87% , 其中, 含铁量为 75% , 碳含量为 12% , 金属催化剂 (铜和锰) 含量为 5% , 其他部分为高黏土。首次使用铁碳填料前, 使用 $1\%\sim 2\%$ 稀盐酸搅拌清洗 $3\sim 5 \text{ min}$ 以进行激活。为了保证污泥种群多样性, 体系中接种了 2 种不同来源的厌氧活性污泥, 即柠檬酸废水和淀粉废水处理的厌氧污泥, 2 种污泥混合后的污泥 VSS 为 $22.63 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、VSS/TSS 为 0.65 。

好氧段 SBR 反应接种污泥来自厦门市集美污水厂的二沉池污泥, 取回污泥后, 过筛去除杂物和沙子, 以乙酸钠为碳源, 对污泥进行间歇曝气培养, 每天曝气 2 h , 曝气培养 7 d 。本实验中污泥的 MLSS 为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 按照 SBR 的工作体积 (2.50 L) 进行污泥接种, 比例为 20% 。

1.2 组合工艺流程

预处理反应器为直径为 14 cm , 高度为 18 cm 的有机玻璃圆柱体, 反应器中间设置排水口, 排水口以下体积为 1 L 。ABR 反应器为 5 格室 (C1~C5) 有机玻璃结构, 有效体积 2.50 L , 单格有效体积 0.50 L 。下流区和上流区体积比 $1:3$ 。通过加热恒温循环槽实现控温, 温度为 $(37\pm 1.50) \text{ }^\circ\text{C}$ 。每一格室均有 1 个出水口和 1 个排气口, 气体通过 5 L 的铝箔气袋收集。电极对安置于 ABR 中 C2、

C3 和 C4 的上流区, 阴阳电极的间距为 15 mm, 通过内置隔离棒隔离, 电极的输入电压为 0.90 V, 由稳压电源提供。SBR 反应器选用直径 14 cm, 高度 18 cm 的圆柱体, 底部有 2 个曝气口, 反应器工作体积为 2.50 L, 其中每个周期排水 1.50 L, 反应体中间设置排水口, 排水口以下体积为 1 L。反应器上部接电动磁力搅拌器 (100 W), 每个运行周期以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 1 h。预处理-厌氧-好氧的联合的组合工艺示意图见图 1。

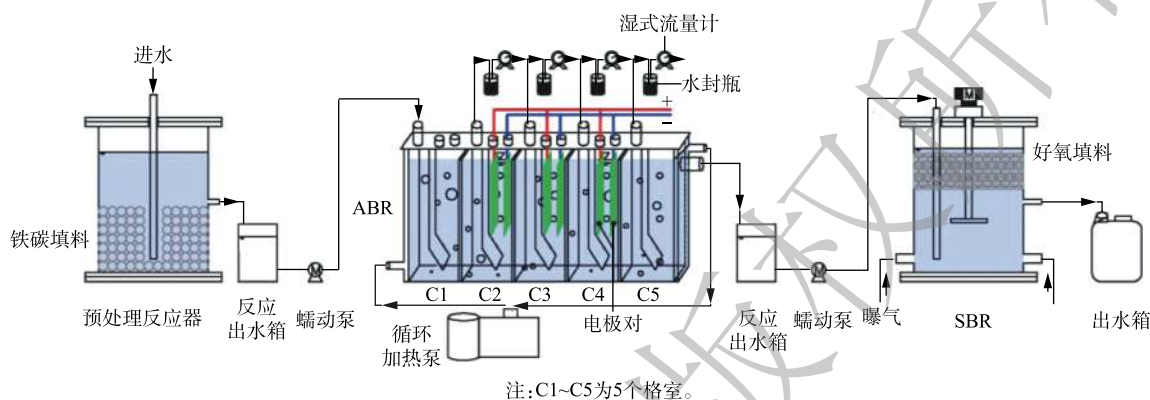


图 1 实验室规模酚醛废水处理组合工艺

Fig. 1 Laboratory-scale combined process of phenolic wastewater treatment

1.3 实验方法

1) 厌氧 ABR-MECs 系统对苯酚的降解实验。采用中温 ABR-MECs 系统, 水力停留时间为 24 h。以葡萄糖和苯酚为底物, 逐步提高苯酚的浓度, 对 ABR-MECs 体系降解苯酚的性能进行了研究。实验分为 5 个阶段 (表 1)。由于实验室在前期的研究中发现, C1~C4 已经基本可以完成有机物的梯级降解, 因此, 本研究主要在 C1~C4 中进行。

表 1 ABR-MECs 工艺处理苯酚废水的实验阶段

Table 1 Experimental stages in the treatment of phenol wastewater by ABR-MECs process

运行阶段	运行时间/d	进水COD/(mg·L ⁻¹)	HRT/d	苯酚浓度/(mg·L ⁻¹)	进水碱度/(mg·L ⁻¹)
第1阶段	1~4	5 000	1	0	2 155
第2阶段	4~8	5 000	1	100	2 155
第3阶段	8~10	5 000	1	200	2 155
第4阶段	10~16	5 000	1	300	2 155
第5阶段	16~22	5 000	1	400	2 155

2) 组合工艺的启动运行。预处理反应器的工作体积为 2.50 L, 每次排水 1.50 L, 系统运行工艺参数如下: 反应温度为室温 (25 °C 左右), 水力停留时间为 12 h。铁碳填料添加量 $1\,400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 污泥接种量为 10%, 进水负荷 (以 COD 计) 为 $16.56 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 未曝气。反应进水管插入底部, 由蠕动泵将稀释 5 倍的酚醛生产废水打入反应器中, 反应进行 12 h 后从出水口排出, 出水口设置定时排水阀门, 可实现对反应器出水的自动控制运行。预处理出水进行 3 倍 (2 倍) 稀释后, 由蠕动泵将稀释后的预处理出水打入 ABR-MECs 反应器中进行厌氧反应, 水力停留时间为 24 h。SBR 进行一个反应周期的时间为 12 h, 分别包括进水 1 h、厌氧搅拌 1 h、曝气 8 h、沉降 2 h、排水 (小于 1 min), 采用定时器实现每个过程的自动控制。

1.4 分析方法

pH、SS、VSS、BOD₅ 和 COD 测定采用《水和废水监测分析方法》^[16] 中的标准方法; CH₄ 和

H₂ 的测定采用福立 GC9790 II 型气相色谱仪来测量, 具体方法见 PAN 等^[17] 的研究。

苯酚和甲醛的测定采用高效液相色谱 (HPLC)(日立 L-2000), 液相色谱条件如下: C18 色谱柱 (250 mm×4.60 mm, 粒径为 5 μm); 柱温为 35 °C; 流动相 A 为甲醇、流动相 B 为超纯水, 流动 A 和 B 比例为 50:50(体积比), 流速为 1 mL·min⁻¹; 检测器为紫外检测器, 检测波长分别为 340 nm(甲醛) 和 278 nm(苯酚)。

2,4-二硝基苯胍溶液: 称取 2,4-二硝基苯胍 1 g 放入 100 mL 容量瓶中, 加乙醇溶解并稀释至刻度, 摇匀后置于暗处待用。甲醛 (10 mg·mL⁻¹) 和苯酚 (分析标准品 ≥99.50%) 标准品购置于阿拉丁。以甲醇/水 (1:1, 体积比) 配制标准储备液, 制备 200 mg·L⁻¹ 的甲醛的标准储备液和 1 000 mg·L⁻¹ 的苯酚标准储备液。实验用水为重蒸馏水。

甲醛标液的样品准备: 取配制的甲醛溶液 (200 mg·L⁻¹) 2 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 2,4-二硝基苯胍溶液, 用蒸馏水稀释, 置于 40 °C 水浴锅中避光放置 12 h, 经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤。将滤液逐步稀释, 配制成 40、20、10、5、1 和 0.10 mg·L⁻¹ 不同质量浓度的甲醛标准溶液 (现配现用)。然后, 用取 1 mL 滤液到棕色色谱瓶中, 待测。苯酚测试的样品制备: 直接将 1 000 mg·L⁻¹ 的苯酚标准储备液用蒸馏水进行梯度稀释配制成 50、25、10、5、1 和 0.1 mg·L⁻¹ 的苯酚标准溶液 (现配现用)。取 1 mL 滤液到棕色色谱瓶中待测。样品溶液与甲醛和苯酚的标准溶液用相同的处理方法处理后进样, 绘制工作曲线, 使用外标法进行定量检测。

2 结果与讨论

2.1 ABR-MECs 工艺对苯酚的降解性能

虽然在不同的反应阶段, C1 和 C2 中的 pH 存在差异, 但最终出水的 pH 基本保持一致 (图 2(a)), 这说明 ABR-MECs 可以通过不同格室的反应来缓冲外界有机负荷的变化, 从而最终达到对有机物进行有效稳定去除的效果。产气结果表明 (图 2(b)), 在 ABR-MECs 进水中苯酚的浓度提高到 300 mg·L⁻¹ (第 12 天) 和 400 mg·L⁻¹ (第 18 天) 的初期, 产气量会受到苯酚冲击负荷的影响而下降; 然而, 稳定运行 2 个周期后, 系统的产气性能得到恢复。由 C1~C4 对产气量的贡献度占比来看, 苯酚浓度越高, C3 和 C4 的产气量占比越大。这说明 ABR-MECs 体系可以通过各个格室的作用调节来实现对难降解有机物的去除^[14-15]。这一结果也与 pH 的变化结果相吻合。同时, 苯酚浓度的提高并未对反应器的运行造成不利影响, 反而随着反应的进行, COD 的去除率略有升高, 由 94.50% 升高至 99.60% (表 2)。

随着苯酚浓度的提高, 微生物对苯酚的去除效果也有明显增强 (图 3)。在 400 mg·L⁻¹ 下, ABR-

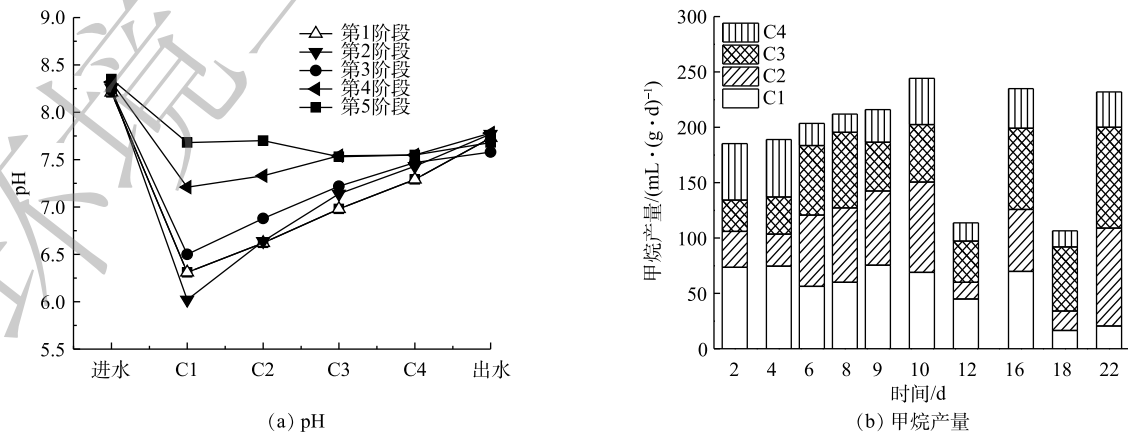


图 2 不同实验阶段 ABR-MECs 体系中 pH 和甲烷产量

Fig. 2 pH and methane production in the ABR-MECs system at different experimental stages

表2 各个运行阶段末期 ABR-MECs 中 COD 变化
Table 2 Changes of COD in ABR-MECs at the end of each stage

运行阶段	进水/(mg·L ⁻¹)	C1/(mg·L ⁻¹)	C2/(mg·L ⁻¹)	C3/(mg·L ⁻¹)	C4/(mg·L ⁻¹)	出水/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
第1阶段	5 000	978	1 347	1 076	730	346.15	95.31
第2阶段	5 200	3 138	2 197	955.50	511.50	285.88	94.50
第3阶段	5 400	1 091	842.50	413.85	218.20	301	94.44
第4阶段	7 016.25	1 128.50	672.70	495.10	61.70	52.70	99.24
第5阶段	7 025.60	451.50	916.50	500.20	45.15	30.25	99.60

MECs 对苯酚的去除率达到 98% 以上。而有研究^[18]表明,当苯酚浓度达到 200 mg·L⁻¹ 时,苯酚对厌氧微生物出现抑制作用。从反应器的 C1~C4 中苯酚的浓度来看,前期反应(苯酚浓度低于 400 mg·L⁻¹),C1 对苯酚的降解作用不大,发挥作用的主要是 C2 和 C3。由图 3 可见,在 ABR 反应器 C2~C4 内增加了 MEC。由此可以推测,ABR-MECs 对高浓度苯酚的高效去除可能得益于 MEC 的添加。但值得注意的是,在苯酚浓度为 400 mg·L⁻¹ 时,ABR-MECs 系统中 C1 表现出对苯酚一定程度的去除:一方面可能是因为,随着苯酚浓度逐渐提高,系统中微生物培养出对环境的适应性(比如冲击负荷),从而逐渐发挥其生物学活性;此外,高浓度可以满足所有的微生物生长代谢,包括 C1 的产酸过程主导的系统。

2.2 组合工艺的运行性能分析

1) 预处理运行性能。由于实际酚醛废水的有机物浓度过高,需要对原水进行稀释,根据前期的探究,稀释倍数为 5 倍。预处理阶段进水中 COD、苯酚和甲醛的浓度分别为 13.80、3.10 和 0.60 g·L⁻¹。由图 4(a)可知,预处理反应后,出水偏碱性,pH 稳定在 9~10。其可能的原因是,微生物产酸发酵过程产生的 H⁺ 被铁碳填料中的 Fe 所消耗,促进了铁炭微电解反应。通过对预处理工艺的运行,BOD₅/COD 也从 0.11 升高到了 0.50 以上,废水的生化性能得到大幅度的提高,有助于进行后续的厌氧生物处理。随着反应的进行,苯酚、甲醛和 COD 的去除率均有所上升,然后趋于稳定,在稳定期苯酚、甲醛和 COD 的降解率分别在 34%~36%、64%~66% 和 22%~25%。COD 去除率比其他使用铁炭微电解预处理的系统略低^[6],主要是由于本研究目的在于开发低成本处理工艺,因此,预处理阶段并未进行曝气处理。预处理后废水的可生化性的提高和部分 COD 的去除,主要是通过微生物进行的产酸发酵和铁炭微电解共同作用来实现的。铁炭微电解发挥作用时,发生如式(1)和式(2)的反应。



反应中产生的 Fe²⁺ 和原子 [H] 具有较高的化学活性,能改变废水中许多有机物的结构和特性,使有机物发生断链、开环等作用。产酸菌降解有机物产生挥发酸,为铁炭微电解提供 H⁺。此外,有研究^[19]还表明,铁炭微电解会通过促进乙酸激酶、磷酸转乙酰、丁酸激酶和磷酸转丁酰酶等挥

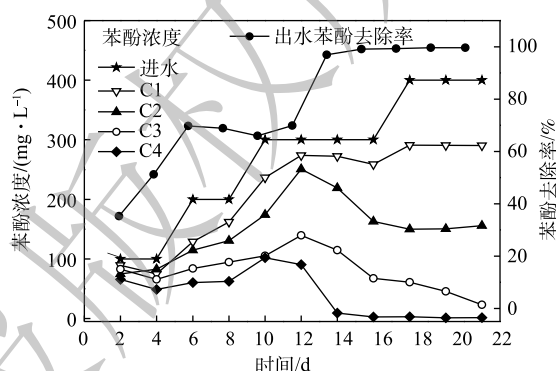


图3 不同实验阶段 ABR-MECs 体系中苯酚浓度和去除率

Fig. 3 Phenol concentration and its removal rate in the ABR-MECs system at different experimental stages

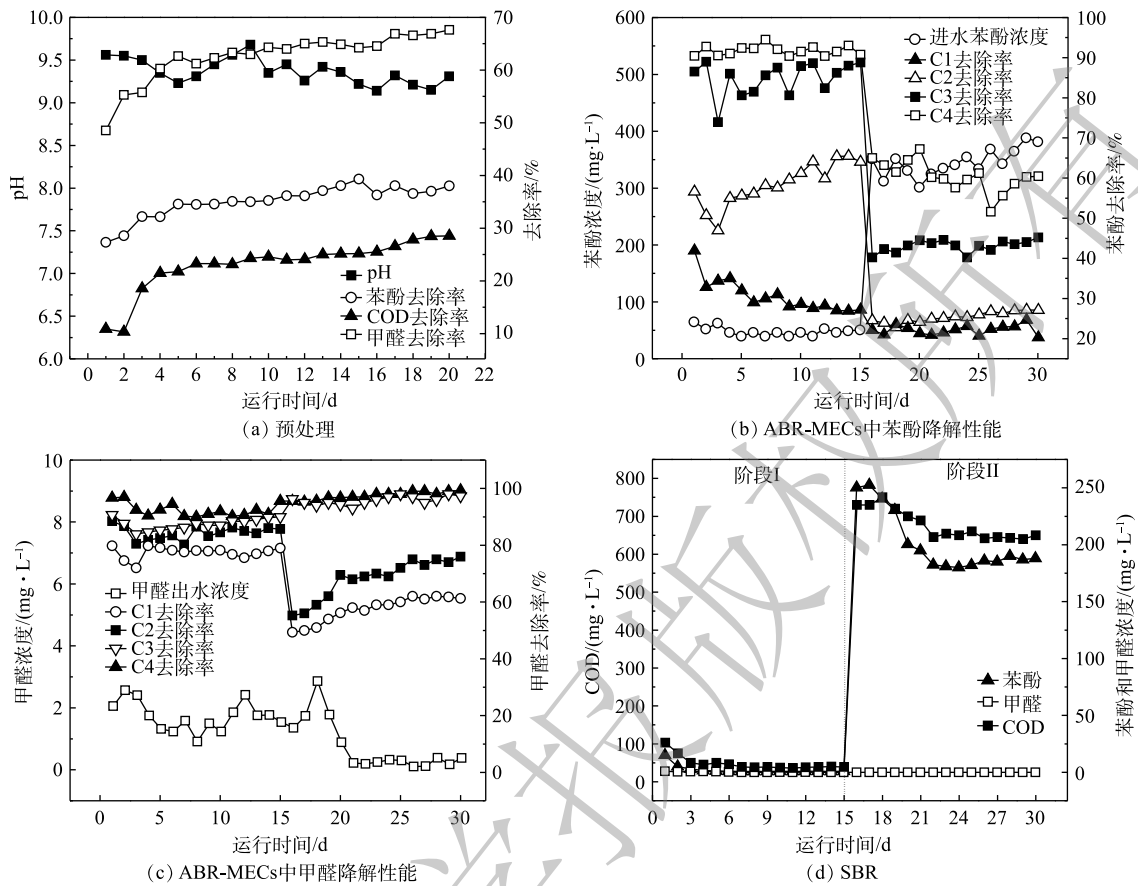


图4 组合工艺运行过程中pH、COD、苯酚和甲醛浓度的变化

Fig. 4 Changes of pH, COD, concentrations of phenol and formaldehyde during the operation of combined process

发酸合成过程中关键酶实现对产酸发酵的强化。后续的生物处理阶段会进行剩余COD的去除。由于预处理提高了废水的可生化性,为后续微生物提供可利用的底物,且通过对苯酚和甲醛的去除,可减少高浓度酚醛废水对厌氧生物的毒害作用。采用预处理稳定期的出水作为后续厌氧反应的进水,即COD、苯酚和甲醛的浓度分别在10350、1984和264 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。虽然ABR-MECs可以进行高浓度有机废水的处理,但是考虑到厌氧微生物对苯酚和甲醛的耐受性,对预处理的出水进行2~3倍稀释。

2)ABR-MECs的运行性能。为了探究ABR-MECs作为厌氧阶段进行酚醛废水处理的降解性能,首先将预处理的出水进行3倍稀释(COD、苯酚和甲醛分别为3450、661和88 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),待系统稳定后,保持其他运行参数不变的前提下,提高进水负荷,进水设置为2倍稀释的预处理出水(COD、苯酚和甲醛分别在5175、991.50和132 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右)。实验结果表明:将出水进行3倍稀释时,系统的平均甲烷产量为181 $\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$;而将出水进行2倍稀释时,系统的平均甲烷产率降低至110 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如图4(b)所示,当ABR-MECs的进水为3倍稀释的预处理出水时,苯酚的出水浓度为39.66~64.77 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率达到90%以上。随着反应的进行,ABR-MECs不同格室发挥着不同的作用,C1的作用逐渐减弱,C2和C3对苯酚的去除率在逐渐升高。其可能的原因是,酚醛废水经过ABR-MECs反应器的处理过程中,首先进入C1,此时体系中的微生物因前期进行的400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚的降解实验,具有很高的生物活性,所以在反应开始前几天,具有较高的去除率(35%~40%)。而随着持续高浓度的酚醛废水的暴露,部分微生物的活性受到高浓度苯酚的抑制,从而导致后期C1中苯酚的去除率下降至27%左右。虽然C1中的苯酚的浓度会随进水浓度的升高而升

高, 但未被降解的苯酚被后续格式中的微生物所降解, 体现了厌氧折流板反应器的优势^[15]。由于有 C1 的部分降解作用, 进入 C2 的有机废水中苯酚和甲醛的浓度已经有所降低, 加上 C2 中有 MEC 的促进作用, 使 C2 对苯酚的去除率具有很大的贡献, 同样 C3 中也有 MEC 的作用, 同时进入 C3 的有机废水中苯酚浓度已经降低至约为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可以被微生物很快地降解。进入 C4 的有机物的含量已经相对较少, 故 C4 发挥作用的空间有限。由此可见, ABR-MECs 对苯酚具有很高的去除率, 达到 90.20%~94%, 且其中主要起作用的是前 3 个格室。由甲醛的降解特征来看, 当进水中甲醛的浓度为 $88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 主要是 C1 发挥作用, 其去除率达到 70% 以上, 反应器最终去除率在 97% 以上, 厌氧反应器出水中甲醛的浓度为 $0.91\sim 2.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

为了使 ABR-MECs 的各个格室都能充分发挥作用, 将进水的负荷提高, 采用 2 倍稀释的预处理出水作为厌氧反应的进水, 图 4(b) 和 4(c) 中第 16~30 天的数据为这一阶段反应的苯酚和甲醛去除特征。在高浓度的苯酚进水条件下, C1 和 C2 都暴露在很高的苯酚浓度下, 分别为 $990 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $770 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 导致 ABR 反应器的 C1 和 C2 中苯酚的降解率下降。而此时, C3 和 C4 对苯酚的降解速率较前一阶段明显提高, 特别是 C4 充分地发挥了作用。然而由于负荷的提高超出系统降解能力, 且高浓度的苯酚对厌氧微生物的生长有抑制作用^[18], 因此, 最终苯酚的降解率为 51%~66%, ABR-MECs 出水中苯酚的浓度为 $301.26\sim 388 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。虽然, 系统中苯酚的降解率出现大幅下降, 但甲醛的降解并未受到影响, 反而随着反应器的运行, 系统对甲醛的降解效能逐渐上升, 最终的去除率达到 99% 以上, 厌氧出水中甲醛的浓度极低, 为 $0.10\sim 1.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且各格室均发挥了重要作用。有研究^[20]表明, 高温 UASB 反应器 (55°C) 对含酚废水进行处理时, 苯酚的去除率达到 99%, 这与本研究的结果相当, 但后者采用中温厌氧处理体系, 较高温体系更具有成本优势。

3)SBR 的运行性能。SBR 阶段的进水完全来自于 ABR-MECs 的出水, 因此, SBR 阶段的运行也分为 2 个阶段: 阶段 I (1~15 d) 为 ABR-MECs 进水为 3 倍稀释的预处理出水时, 进水 COD 为 $530\sim 549 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚为 $39.66\sim 64.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、甲醛为 $0.91\sim 2.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 阶段 II (15~30 d) 即为 ABR-MECs 进水为 2 倍稀释的预处理出水时, 进水 COD 为 $1\ 820\sim 2\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚为 $301.26\sim 388 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、甲醛为 $0.10\sim 1.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

如图 4(d) 所示, 阶段 I 中 SBR 运行过程较为稳定, 随着运行时间的增加, 出水苯酚和 COD 均有所降低, 体系中苯酚的浓度由反应初期 (1~3 d) 的 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至后期的 (10~15 d) 的 $0.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 由 $103.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 而甲醛由于进水浓度低, 故被 SBR 降解完全, 已经无法检测甲醛的浓度。根据《中华人民共和国污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[21], 本研究的酚醛废水处理组合工艺达到 GB 8978-1996 的三级排放标准。然而在第 II 阶段, 由于进水浓度的大幅提高, 导致系统运行不稳定。虽然 SBR 出水中的 pH 和甲醛的浓度满足污水的排放标准, 但是 COD 和苯酚的浓度达到 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均远远超过出水排放标准。这说明阶段 II 中 SBR 的进水已经超过了 SBR 系统的降解能力。

2.3 组合技术经济分析

根据组合工艺的运行过程, 组合工艺支出主要包括电耗、填料的费用和稀释水的费用等。其中, 电费参考厦门市工业用电平、峰值, 统一以 $1 \text{ 元}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ 进行计算; 水费以 $2.20 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ 进行计算。具体能耗分析如下。

1) 预处理的成本主要由铁碳填料消耗、稀释用水的费用和进料泵电耗 3 部分组成。其中, 预处理反应器添加铁碳填料 1.40 kg , 单价为 $6 \text{ 元}\cdot\text{kg}^{-1}$; 每吨水损失 20% 铁碳填料, 每吨酚醛废水铁碳填料支出为 1.68 元 ; 每升酚醛废水用水稀释 5 倍, 稀释每吨酚醛废水增加的用水支出为 8.80 元 ; 进料泵的提升水头为 1 m (含估算的沿程和局部水头损失), 按照进料泵的电机效率按 60% 计算, 需要消耗的电功为 16.33 kJ , 进料泵的电耗支出为 $0.0045 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ 。因此, 预处理部分的成本为 $10.48 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

2) ABR-MECs 反应阶段主要的成本来自稀释用水支出和电耗 (进料泵、水热循环泵、电化学组件)。由于每吨酚醛废水需要稀释 3 倍, 处理每吨废水稀释用水支出为 4.40 元。电耗的计算中, 电化学组件电耗参考汪涛^[22]的计算, 电化学组件运行一天消耗的电能为 0.036 kWh, 本工艺处理 1 t 废水需要 16.67 d, 电化学组件的电耗支出为 0.60 元·t⁻¹; 水热循环泵电耗按平均水温由室温 (25 ℃) 提高 10 ℃ 计算 (厦门, 运行温度 35 ℃), 提升 1 t 水需要的热量为 4.20 J·(kg·℃)⁻¹×1 000 kg×10 ℃=42 000 kJ, 按照电能利用率按 60% 计算, 此部分需要的电耗为 19.44 元·t⁻¹; 根据预处理中计算获得进料泵的电耗支出为 0.004 5 元·t⁻¹。此外, ABR-MECs 进行厌氧酚醛废水处理时, 会产生可再生能源物质甲烷, 本研究中甲烷的产率为 181 mL·g⁻¹ (以 COD 计), 厌氧处理的进水有机物浓度为 34 500 g·m⁻³, 平均 COD 去除率为 90.70%, 可算出平均产甲烷率为 0.56。采用单位体积甲烷发电量经验值 3.59 kWh·m⁻³ 计算^[14], ABR-MECs 系统产甲烷可回收电能为 2.01 kWh·m⁻³, 甲烷回收电能为 2.01 元·t⁻¹。因此, 厌氧反应阶段总成本为 (电化学组件+进料泵电耗+水热循环泵) 22.35 元·t⁻¹。

3) SBR 反应过程的成本主要包括进料泵的电耗 (0.004 5 元·t⁻¹)、曝气和电器搅拌支出。然而, 由于本研究为小试实验, 反应器较小, 会导致单位体积的曝气支出和电器搅拌支出的计算结果会远远超出实际工程中的数值。因此, 这部分计算的意义不大。

综上所述, 本研究中构建的组合工艺以微生物辅助铁炭微电解作为预处理反应, 相较于其他化学反应可大大降低药剂添加的费用 (表 3)。常规的工艺预处理费用为 35 元·t⁻¹, 铁碳微电解+Fenton 预处理技术处理酚醛废水的成本为 28.92 元·t⁻¹^[6], 其中药剂费为主要成本 (20.07 元·t⁻¹), 而本工艺无需添加药剂, 预处理成本仅为 10.48 元·t⁻¹。电化学氧化与生物流化床组合的处理成本为 103.66 元·t⁻¹^[3], 而本研究中处理预处理和厌氧段合计费为 32.83 元·t⁻¹, 一般好氧工艺的成本小于 20 元·t⁻¹, 无论从预处理还是组合工艺来说, 均具有一定的成本优势。虽然预处理阶段和厌氧阶段的进水都进行了稀释, 但稀释的目的是降低酚醛废水中的苯酚的浓度, 从而减少对微生物的毒害。因此, 该技术还可以考虑采用其他需要处理的有机废水对酚醛废水进行稀释, 既降低了稀释的成本, 同时又可实现不同种类的有机废水的同步处理。

表 3 不同酚醛废水处理组合工艺成本对比

Table 3 Cost comparison of different combined processes treating phenolic wastewater

组合工艺	成本/(元·t ⁻¹)	来源
多级Fenton+生化	电费为2.80 菌制剂投加为0.20 污泥处理为0.20	[2]
电化学氧化与生物流化床组合工艺	药剂费为8 电费为95.66	[3]
铁炭微电解-Fenton氧化法-生物法	水费为6 药剂费为20.07 危废处理费为2.85 预处理段合计为28.92	[6]
微生物辅助铁炭微电解-ABR-MECs-SBR组合工艺	预处理为10.48 厌氧处理为22.35	本研究

3 结论

1) 相比传统的厌氧工艺, ABR-MECs 对处理含高浓度苯酚的废水具有优势。

2) 构建的微生物辅助铁炭微电解-ABR-MECs-SBR 组合工艺可以实现酚醛生产废水的高效去除, 且最终 SBR 出水达到 GB 8978-1996 的三级排放标准。

3) 本研究中的组合工艺具有一定的经济优势, 预处理成本大约为 $10.48 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 厌氧处理的成本大约为 $22.35 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 振川, 王云清, 郭玉凤, 等. 组合工艺处理高浓度酚醛废水的研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 71-72.
- [2] 王飞. Fenton与生化组合工艺处理酚醛生产废水[J]. 水处理技术, 2016, 42(5): 128-135.
- [3] 陈裕武. 电化学氧化法与生物流化床技术组合工艺处理酚醛树脂废水的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [4] 俞立琼, 张亚芬, 陈建国. 酚醛树脂废水的工业化处理[J]. 广州化工, 2010, 38(10): 170-171.
- [5] 潘碌亭, 吴蕾, 罗华飞. 微电解-UASB-接触氧化处理酚醛树脂废水[J]. 化工环保, 2008, 28(4): 344-347.
- [6] 吕阳. 微电解-芬顿氧化法处理酚醛生产废水技术研究与应用[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [7] UYGUR A, KARGI F. Phenol inhibition of biological nutrient removal in a fourstep sequencing batch reactor[J]. Process Biochemistry, 2004, 39: 21-23.
- [8] ZIJIN L U, HEGEMANN W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures[J]. Water Research, 1998, 32(1): 209-215.
- [9] ATELGE M R, ATABANI A E, BANU J R, et al. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery[J]. Fuel, 2020, 270: 117494.
- [10] HAMELERS H V M, HEIJNE A T, SLEUTELS T H J A, et al. New applications and performance of bioelectrochemical systems[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(6): 1673-1685.
- [11] BO T, ZHU X, ZHANG L, et al. A new upgraded biogas production process: Coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor[J]. Electrochemistry Communication, 2014, 45: 67-70.
- [12] SÓNIA G B, RODRIGUES T, PEIXOTO L, et al. Anaerobic biological fermentation of urine as a strategy to enhance the performance of a microbial electrolysis cell (MEC)[J]. Renewable Energy, 2019, 139: 936-943.
- [13] WAGNER R C, REGAN J M, OH S E, et al. Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells[J]. Water Research, 2009, 43(5): 1480-1488.
- [14] WANG T, ZHU G F, LI C X, et al. Anaerobic digestion of sludge filtrate using anaerobic baffled reactor assisted by symbionts of short chain fatty acid-oxidation syntrophs and exoelectrogens: Pilot-scale verification[J]. Water Research, 2020, 170: 115329.
- [15] WANG T, LI C X, WANG L N, et al. Anaerobic digestion of sludge filtrate assisted by symbionts of short chain fatty acid-oxidation syntrophs and exoelectrogens: Process performance, methane yield and microbial community[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384(15): 121222.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] PAN X, LYU N, LI C, et al. Impact of nano zero valent iron on tetracycline degradation and microbial community succession during anaerobic digestion[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 662-671.

- [18] FIROZJAEI T T, GHASEM D N, MARYAM K, et al. Phenol biodegradation kinetics in an anaerobic batch reactor[J]. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2011, 2(1): 27-39.
- [19] 张磊, 郑重, 魏春飞, 等. 铁碳微电解强化污泥厌氧消化的研究[J]. *中国沼气*, 2018, 36(6): 11-15.
- [20] FANG H H P, LIANG D W, ZHANG T, et al. Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition[J]. *Water Research*, 2006, 40(3): 427-434.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国污水综合排放标准: GB 8978-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [22] 汪涛. 产电菌与脂肪酸氧化菌互营共生体强化厌氧产甲烷的机制及其应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
(责任编辑: 曲娜)

Treatment of phenolic wastewater by microbiological assisted iron-carbon microelectrolysis and biochemical process

PAN Xiaofang¹, NING Jing¹, LYU Nan^{1,2}, LI Junjie^{1,2}, ZHOU Mingdian^{1,2}, WANG Ruming^{1,2}, ZHU Gefu^{1,*}

1. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: gfzhu@iue.ac.cn

Abstract The combined process of microbiological assisted iron-carbon micro electrolysis pretreatment-anaerobic baffle reactor coupled microbial cell (ABR-MECs)-sequencing batch activated sludge reactor (SBR) was developed for cost-effectively treating phenolic resin production wastewater, the experimental results showed that microbiological assisted iron-carbon microelectrolysis pretreatment could greatly improve the biodegradability of wastewater, and reduce the cost of the process. After the ABR-MECs process, 90.20% to 94% phenol and 97% formaldehyde could be removed. The effluent COD from SBR process was lower than 100 mg·L⁻¹, phenol concentration was lower than 1 mg·L⁻¹, and formaldehyde could not be detected, which meets the third level discharge standard of the People's Republic of China comprehensive sewage discharge standard (GB 8978-1996). The pretreatment cost in the combined process was about 10.48 yuan·m⁻³, and the cost of anaerobic treatment was about 22.35 yuan·m⁻³. Compared to traditional treatment process, it has a certain cost advantage. This can provide reference for high-effective and low-cost removal for phenolic wastewater.

Keywords phenolic wastewater; microbiological assisted iron-carbon microelectrolysis; ABR-MECs; SBR; combined process