

三相生物流化床处理对氯酚废水的实验研究

郑桃

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要:对氯酚废水是一种毒性很强的废水。本文利用三相生物流化床对对氯酚废水进行实验室模拟降解实验研究。三相生物流化床的特点是采用相对密度 >1 的细小颗粒为载体,微生物附着在载体的表面,形成一层生物膜。废水至下向上流动,使载体处于流化状态。处理过程中,液相中溶解的或呈胶体状的有机物以及溶解氧从液相进入生物膜,被生物膜中的细胞分解、利用。这样,在生物膜表面与液相中形成一个有机物和溶解氧的浓度梯度,使废水中的有机物不断地被吸附到生物膜上,从而达到连续处理废水的目的[1]。

关键词:对氯酚;三相生物流化床;载体;生物膜;降解

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8719(2012)-03-0028-06

THE STUDY ON TREATMENT OF 4-CP WASTEWATER USING THREE-PHASE BIOLOGICAL FLUIDIZED BED

ZHENG Tao

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute, CCRI, Hangzhou 311201, China)

Abstract: 4-CP wastewater is a highly toxic substance. In this paper, simulated test using three-phase biological fluidized bed (TBFB) to resolve 4-CP wastewater is presented. The characteristic of the TBFB is that the small pellet whose relatively density is > 1 is used as carrier, and the microorganism accretes to the surface of the carrier which will form the bio-film. When wastewater flows from bottom to top, the carrier is fluidized. In treatment process, organism dissolved in liquid-phase or being colloidal together with dissolve oxygen permeates through bio-film, which is decomposed and utilized by the cell in the bio-film. Therefore, there is a concentration grads of organism and dissolve oxygen between the surface of bio-film and liquid-phase, which conduce that the organism in wastewater can be adsorbed to the bio-film continually. So, it is possibly to treat wastewater continually.

KeyWords: 4-CP; three-phase biological fluidized bed; carrier; bio-film; decompose

对氯酚为剧毒性固体,有强烈药味,具致癌性可与氧化物发生强烈反应,接触酸、酸雾或加热分解时会大量排放出有毒的氯化物烟雾。对氯酚可经由吸入、皮肤接触或误食而使人体中毒,粉尘或固状毒物会刺激或灼伤眼睛及皮肤。在口腔和喉咙有灼热性疼痛、呕吐及出血性痢疾;脸色苍白、头昏、耳鸣;严重者会因为呼吸或心脏衰竭死亡^[2]。

因此,设计一种简单便捷的工艺方法来处理对氯酚废水是非常必要的。

废水处理内循环生物三相流化床是将化工技术、生物技术及水处理技术有机结合,应用于有机废水生化降解的一种新型装置。这类反应器结构简单,流体传质、传热与混合性能良好,低剪切而保持高的生物浓度及生物活性,不需污泥回流而节省动力及结构紧凑,表现出单位体积负荷大、抗负荷冲击能力强、运行成本低及操作方便等优点^[3,4]。

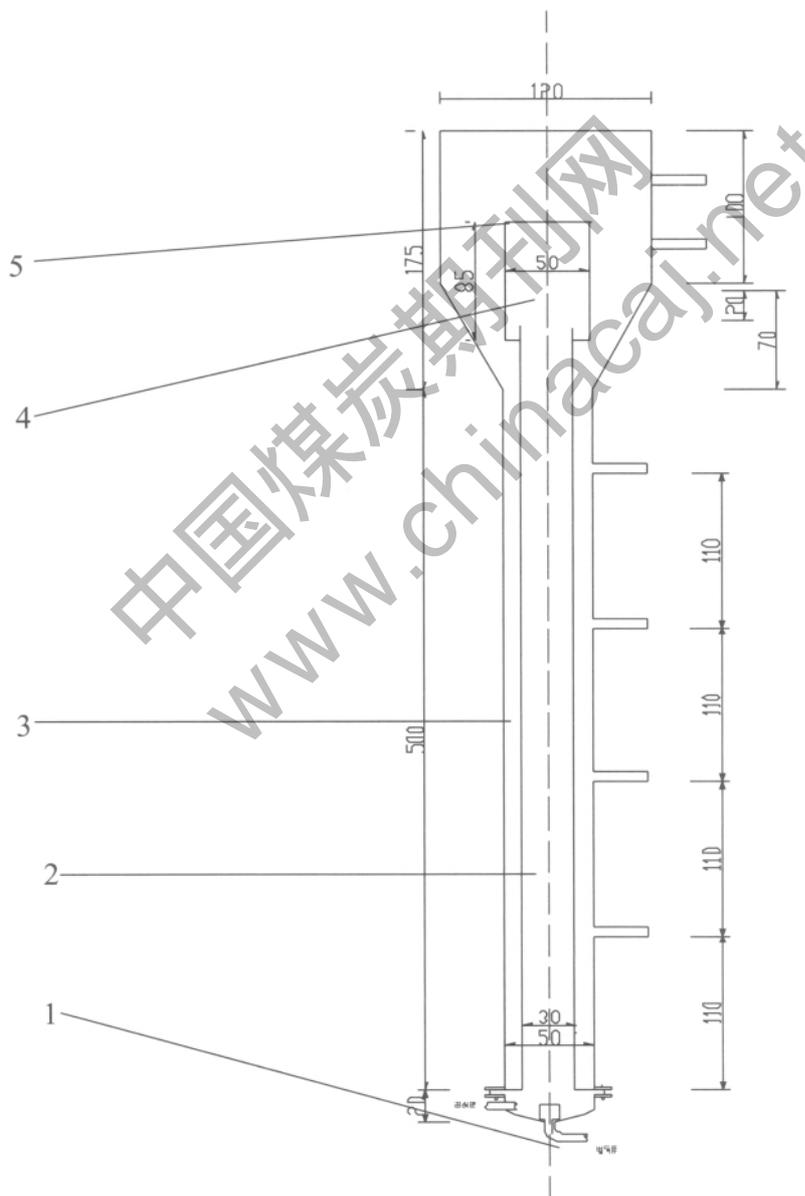
生物流化床是近年开发出的一种新型生物膜法废水处理构筑物,而三相流化床在环境保护中的典型的应用是三相生物流化床。其特点是以相对密度 >1 的细小颗粒为载体,微生物生长于载体表面形成生物膜,废水至下向上流动,使载体处于流化状态,其上附着的生物膜可与废水充分接触,故生物流化床是一种高效的生物处理构筑物^[5]。由于气液固三相流化床反应器具有高处理能力、低阻力降、充分的相间接触和良好的传质、传热及温度易于控制,无颗粒夹带、可连续引入和引出催化剂而无粘结连现象、催化剂磨损小等显著特点,因此,随着石油化工、生物化工、环境化工和制药工

业的发展,三相生物流化床反应器的应用日益广泛^[6]。

1 实验部分

1.1 实验原理

对废水中主要污染物 CODCr 有降解作用的好氧生物,通过一定的方式固定在固体生物载体上,置于流化床反应器内。空气和待处理的废水从反应器底部同向进入;通过控制气、液两相的流速,使载有生物体的固相呈流化状态。废水、生物载体与空气剧烈混合,使废水中的污染物与生长在生物载体上的好氧微生物接触反应,即液相中



1-曝气头 2-中心管 3-降流管 4-分离筒 5-出水堰

图1 三相生物流化床反应器结构

溶解的或呈胶体状的有机物以及溶解氧从液相进入生物膜,被生物膜中的细胞分解、利用,达到降解去除的效果^[7]。物料在中心管内上升至塔的顶部,通过分离装置实现三相分离,澄清的废水从溢流槽排出。为强化传质,三相生物流化床反应器中一般安装内循环导流管^[8],气、水及生物载体在反应器中形成内部环流,从而大大加快了微生物与废水之间的接触,同时又可以有效控制生物膜的厚度,使生化过程以较快的速度来进行。

1.2 实验反应器设计

1.2.1 反应器参数选取

a) 反应器高度(H)和反应器直径(D)之比:H/D

在实验研究中,中心管的H/D的范围是8-20。增大H/D的值,可以减小反应器的占地面积;而且较小的空气流量下,可以使得载体达到流化状态。但是,在实际应用中,过大的H/D会增加建设费用和能耗,使得不经济。因此,在本实验中选取10。

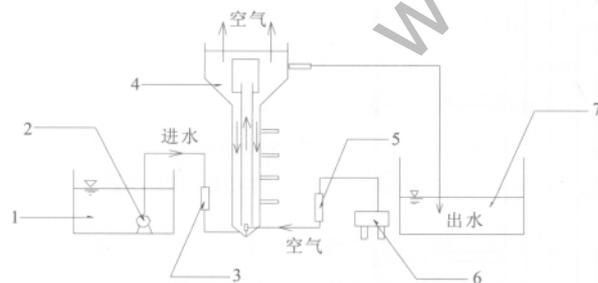
b) 中心管面积(A_r)和总的反应面积(A_t)之比: A_r/A_t

通常来说,该参数的值都小于0.5。较多的取值在0.3-0.45之间。本实验中选取0.36^[9,10]。

1.2.2 反应器结构

三相生物流化床反应器结构见图1。反应器筒体材料为有机玻璃管,沉淀区容积为0.85L,有效容积为1.2L,具体各部分尺寸比例见图1。

1.2.3 实验装置流程图



1-配水箱 2-潜水泵 3-液体流量计 4-生物流化床
5-气体流量计 6-空气压缩机 7-出水箱

图2 实验装置流程图

1.2.4 实验材料

载体:采用粒径为1.5mm的柱状活性炭

污泥:取自杭州四堡污水处理厂

1.2.5 实验分析方法

1.2.5.1 pH

利用玻璃电极法直接测得。

1.2.5.2 MLSS

用移液管移取10 ml污泥放入预先烘干(在干燥箱中烘两小时)并称重的称量瓶中,再放入干燥箱中干燥两个半小时,等完全干燥了,再称其重,两次称得的差值即为悬浮物(SS)的质量。

1.2.5.3 沉降指数 SVI

将污泥在100 ml量筒中静置30 min,所得的污泥体积与总体积(100 ml)的比值称为沉降比,沉降比与MLSS的比值即为沉降指数。SVI可用于衡量活性污泥的沉降浓缩特性。正常的活性污泥沉降性能良好,其SVI值在80-120之间。当活性污泥不正常时,污泥就不易沉淀,SVI值升高。

1.2.5.4 CODCr

进出水CODCr采用标准重铬酸钾滴定法测定。具体步骤如下:

1). 用移液管移取10.00 ml混合均匀的水样于250ml回流装置锥形瓶中,准确加放10 ml重铬酸钾快速液,加入30ml $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ 溶液,边加边摇匀,使溶液完全混合,加入数粒玻璃珠或沸石,加热回流10 min。

2). 稍冷后用40 ml蒸馏水冲洗冷凝器管壁。

3). 取下锥形瓶,冷却至室温后,加1-2滴亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至刚变红褐色为止,记录所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积数 V_1 。

4). 在测定水样的同时,以20 ml蒸馏水做空白,操作步骤同上,记录所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积数 V_2 。

5). 计算

$$CODCr(O_2, mg/L) = (V_2 - V_1) * C * 8000 / V * n$$

式中 C-硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 -水样消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积数, ml;

V_2 -空白消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积数, ml;

V-水样体积, ml;

n-稀释倍数。

1.2.6 实验步骤

1.2.6.1 污泥驯化

驯化过程在温度为20~25 °C的条件下进行。按2~5 gMLSS/L(有效体积)的量投加接种污泥,用

葡萄糖为碳源、尿素为氮源、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 为磷源按照 COD:N:P=100:5:1 的比例配制 COD 约为 1 000 mg/L 的营养液, 并加入一定量的 NaHCO_3 作为缓冲剂调节水中的 pH 值, 使 pH 值控制在 7.1~7.8, 对接种微生物进行闷曝。接着测定 pH 和沉降指数, 然后利用静置过的上清液来测进水 COD, 不过测之前要先利用滤膜进行过滤, 以减少微生物的干扰。曝气 20 h 之后再测出水的 COD。测完之后便要重新换营养液, 按上述方法继续测定。连续驯化大约 10 d 左右。按顺序记录每次测得的数值。

1.2.6.2 反应器的启动与挂膜

三相生物流化床中生物膜的培养和形成是三相生物流化床能否正常运行的关键。反应器的启动, 就是将微生物引入反应器, 使其附着在载体颗粒上, 适宜的条件下, 使附着的微生物发展成肉眼可见的生物膜, 当生物膜的降解能力达到预定值时, 便完成生物膜的培养, 反应器的启动也就成功。一般认为反应器内几乎没有活的悬浮微生物, 载体上附着有生物膜, 出水 COD 浓度稳定且 COD 去除率在 80% 以上时为反应器启动成功。本实验中三相生物流化床的启动形式采用排泥挂膜法: 加入 55 ml 的活性炭作为, 将已驯化的活性污泥移入反应器中, 再加入用营养液配制的自来水, 并加入一定量的 NaHCO_3 作为缓冲剂调节水中的 pH 值, 控制进气量 0.03~0.05 m^3/h 左右, 使反应器内的固相呈流化状态。闷曝 48h 后排出全

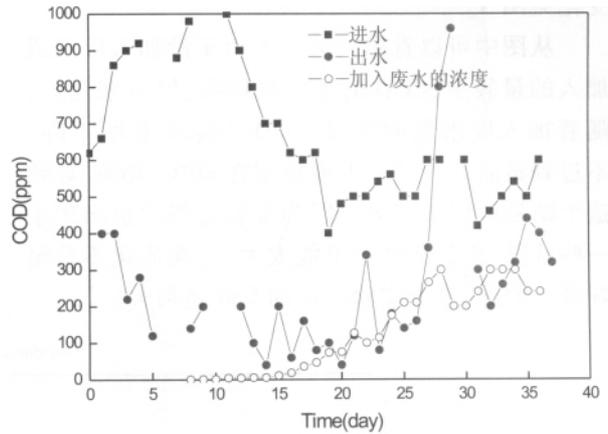


图3 苯环类物质的变化情况

部浮泥, 反应器开始连续进水。控制废水流量在 30~40 ml/min。每天测定的内容与驯化阶段相同。培养一周之后, 载体上若有微生物附着, 便可进行废水处理了。

1.2.6.3 废水处理

本实验中的废水是指用 Fenton 试剂处理(曝气一小时)过的对氯酚废水。

最初可加入 5 ml 的废水, 接着每天可增加废水的量, 并相应减少葡萄糖用量, 使进水 COD 基本控制在 800 mg/L, 一段时间后, 可控制在 500 mg/L 左右。直到载体表面形成稳定的生物膜。

2 结果与讨论

2.1 COD

测得的驯化与启动阶段的进出水的 COD 的

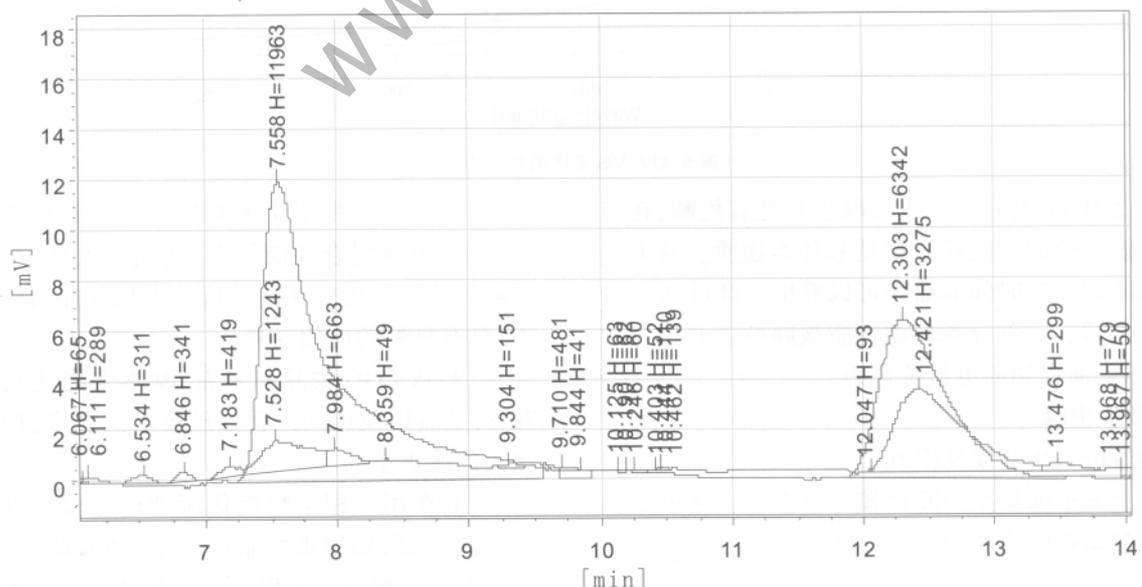


图4 苯环类物质的变化情况

变化见图 3。

从图中可以看出，前几天由于没加入废水或加入的量较少，COD 的去除率较高，但后来几天，随着加入废水量的增加，COD 去除率有所下降。不过到最后几天基本上能稳定在 60%~70%。导致这个结果的因素很多，因为实验过程中也出现了一些状况，比如活性炭可能太大，污泥流化不是很好等。因此，这个实验改进的空间还很大。

2.2 苯环类物质

苯环类物质的变化情况见图 4。

从图中的两个吸收峰可以看出，经过一段时间的曝气之后，有一部分苯环类物质已经被降解掉，从紫外分光光度法检测分析可以得到，苯环类物质基本上被降解成有机酸了。

2.3 UV-VIS 谱图

UV-Vis 谱图的变化情况见图 5

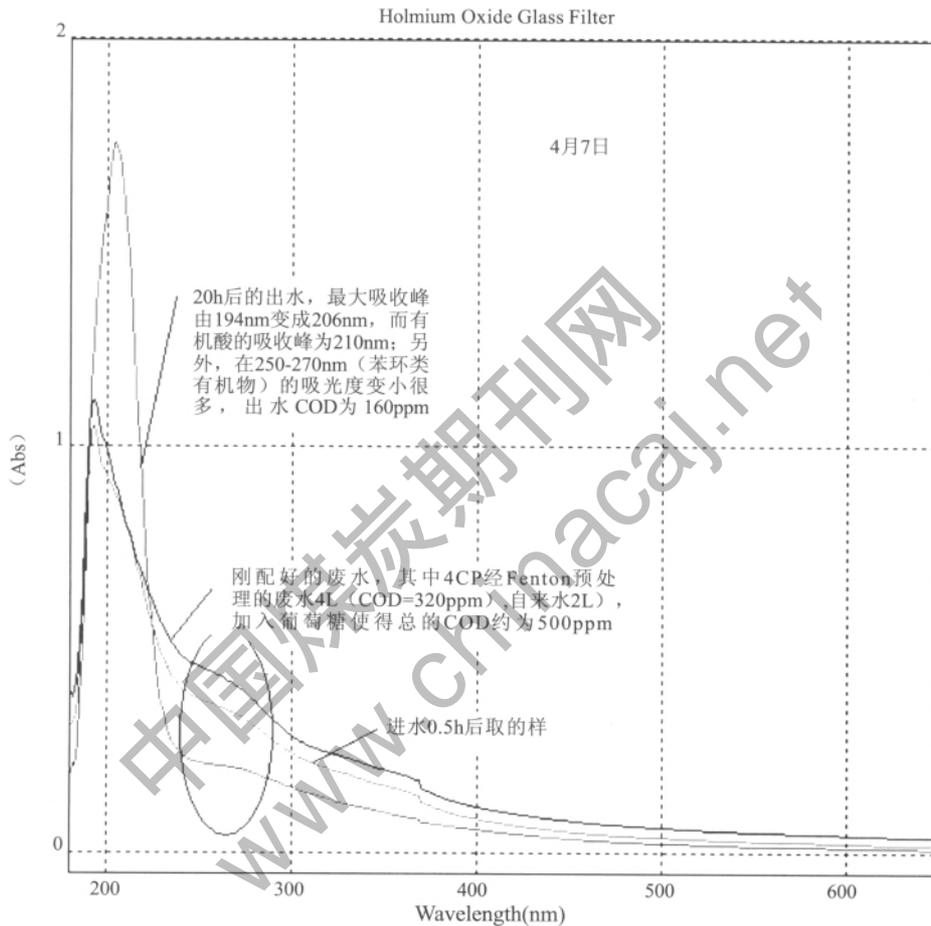


图 5 UV-Vis 谱图的变化情况

在 210 nm 波长处的吸收峰主要是有机酸，在 250nm 波长处的吸收峰主要是苯环类物质，从上面三条不同曝气时间的曲线可以看出，经过 20 h 的曝气之后，一部分苯环类物质被降解成有机酸了，这与上面提到的也是符合的。

2.4 微生物膜

附着的微生物膜见图 6

右上图中的微生物膜比较厚而稳定，这也是反应器启动挂膜成功的一个标准。

3 结论

(1)三相生物流化床处理废水具有反应器结构简单、流体混合性能优良、传质速度快、生物浓度高、综合处理效率高、抗冲击负荷能力强等优点，具有良好的应用前景。

(2)从 COD 去除率来看，基本上能达到将近 70%，虽然还没达到工程处理废水的要求，但还有很大的改进空间。

(3)在用三相生物流化床处理过程中也出现了一些问题，如很难控制进气量，稍微调小一点，第二天活性炭就会沉积在反应器底部；培养几天

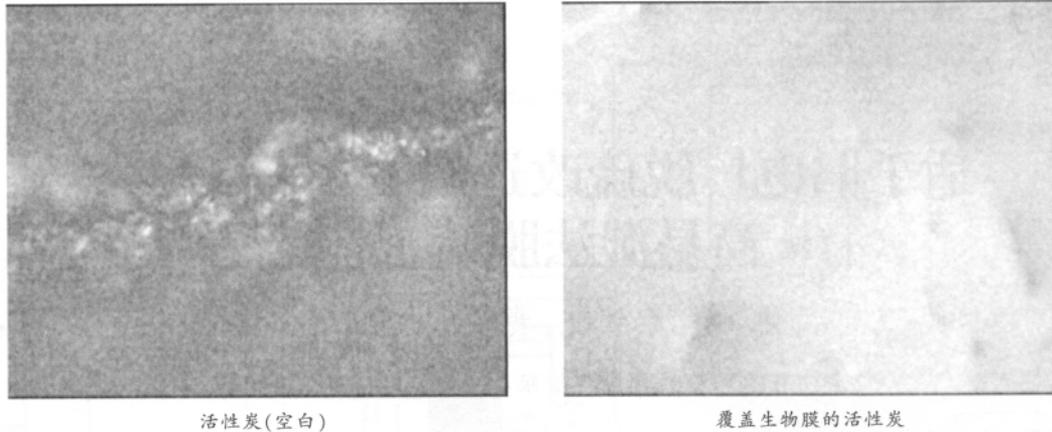


图6 附有生物膜后的活性炭与空白活性炭的比较图

之后,废水颜色会变深,而且悬浮的微生物很多;最初培养的一段时间,出水 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 100 \text{mg/L}$,符合国家标准,但随着培养时间的增加,其他条件不变的情况下,出水 COD_{Cr} 会增大很多;废水颜色会随着时间的增加而变深;这些问题都需要在处理中更进一步地去探讨、试验,发现问题,解决问题,以便将这一技术更好地应用于工业,服务于社会。

(4)三相生物流化床技术中由于涉及三个相的传递和反应过程,影响因素复杂,工程放大有待进一步研究。

参考文献

- [1]周平,汪诚文等.内循环生物流化床处理石化废水的中试研究[J].环境科学,1997,18(1):26~29.
- [2]曹从荣,宋英豪,黄青华,王凯军,贾立敏,张强.好氧内循环三相生物流化床处理低浓度废水研究 x703.3 1006-5377(2005)05-0031-03.
- [3]WEI Chao-hai, JIAO Xiang-dong, CHEN Huan-qin. Advancement in the technology of wastewater treatment by aerobic biological fluidized bed [J]. Environmental Science and Technology. 1998, (4): 5-9.
- [4]韦朝海,谢波,张献忠,钱宇.内循环流化床结构参数及其反应器性能的相关性. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities No.3 Vol.15 June 2001 1003-9015(2001)03-0236-06.
- [5]沈齐英,刘录,申林波.三相生物流化床处理炼油厂含酚废水的实验研究. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control Vol. 3, No. 7 Jul. 2002.
- [6]闻建平,刘明言,胡宗定.多相反应器流动的非线性混沌特性研究进展[J].化学工程,1999,27(5):18-20.
- [7]唐受印,戴友支.水处理工程师手册(第4册).第一版.北京:化学工业出版社,2000:379~380.
- [8]F T rinet, Rheim, D Amar, et al. Study of biofilm and fluidization of bioparticles in a three-phase liquid-fluidized-bed reactor. W at. Sci. Tech., 1991, 23: 1347~1354.
- [9]李春华,张洪林.生物流化床法处理废水的研究与应用进展.1004-7204(2002)04-0027-06
- [10]闻建平,毛国柱,潘磊,王长林.纳微米级颗粒气液固三相流化床性能研究. Vol. 32 No. 6 Dec. 2004.