

外循环三相流化床载体挂膜特性研究

张金生, 袁兴中*, 曾光明, 梁运姗

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 对外循环三相流化床的挂膜进行研究, 主要探讨污泥投加量和碳氮比(C/N)对挂膜的影响. 结果表明, 温度 t 为 20 ~ 30℃, 活性炭载体粒径 r 为 0.125 ~ 0.5 mm 时, $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 污泥投加量为比 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 更有利于挂膜; C/N 在 8 ~ 12 之间时流化床挂膜最快, C/N ≥ 14 时流化床挂膜困难, 易出现污泥膨胀. 在挂膜成功的基础上, 研究水力停留时间(HRT)对反应器内悬浮生物量和膜生物量的影响, HRT 越长悬浮生物量越大, 膜生物量在 HRT 由 1 ~ 3 h 时, 随 HRT 的增长而增加, HRT 超过 5h 时, 膜生物量随 HRT 增长相应减少, HRT 在 4 ~ 5 h 时, 两者达到平衡.

关键词: 外循环流化床; 挂膜; 污泥投加量; C/N; 水力停留时间(HRT)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2794-04

Biofilm Formation in an External Loop Three Phase Fluidized Bed Reactor

ZHANG Jin-sheng, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, LIANG Yun-shan

(College of Environmental Science and Technology, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The experiment on biofilm formation in an external loop three phase fluidized bed reactor was presented in this paper. The effect of the value of sludge addition and C/N ratio were studied. The experiment result showed that at the temperature of 20-30℃, when the diameter of granular activated carbon was 0.125-0.5 mm, the value of sludge addition at $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ was more propitious to the formation of biofilm than $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Formation of biofilm in fluidized bed was the rapidest when C/N ratio was between 8-12. It was difficult and leaned to form filamentous bulking sludge when C/N ≥ 14 . On the basis of the success of attached film, the influence of hydraulic residence time (HRT) on the value of suspended sludge and the value of biofilm was studied. The result showed that while HRT expended and the value of suspended sludge increased, the value of biofilm also increased, when HRT was between 1-3 h. But when HRT exceeded 5h, HRT expended and the value of biofilm decreased. when HRT was between 4-5 h, the value of suspended sludge and the value of biofilm were steady.

Key words: external loop three phase fluidized bed reactor; biofilm formation; value of sludge addition; C/N; hydraulic residence time (HRT)

从 Winkler 首次将流化床技术应用于煤的气化至今,流化床技术的发展已经有 80 多年的历史^[1]. 随着对流化床动力学研究^[2-5]的不断深入,流化床的应用越来越广泛.流化床应用于污水处理方面源于 1973 年 Johus 等成功开发出厌氧生物流化床技术,随后国内外在生物流化床方面做了大量的研究,开发了很多种反应器^[6-10].近年来,外循环三相流化床成为研究的焦点,因为它微生物活性强,生物量大,处理能力强,抗冲击负荷能力强,占地面积小,能耗低,床内各相混合均匀,传质效果好,成为生物膜方法处理废水的一种重要方法.但是它的缺点也比较突出,即启动困难,无论是采用回流水、机械搅动还是曝气来提供载体在反应器内的流化动力,载体在反应器内受到剪切力都非常大,挂膜难度高.流化床反应器之所以有很好的处理能力,是因为它的高浓度的生物量,载体挂膜的成败直接影响到反应器的运行情况和处理能力的好坏.周平等^[11]对内循环流化床反应器的挂膜特性进行了研究,其他关于流化床的研究多数是关注载体的种类(如砂子^[12]、塑料^[13]、活性炭^[14]、海绵^[15]等)对处理效果的影响,而

生物膜的长势好坏对处理效果的影响研究较少,关于操作参数对挂膜的影响就更少.本研究通过外循环流化床实验,确定最有利于其挂膜的操作参数.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验所采用的外循环流化床如图 1 所示.反应器采用有机玻璃制造,主床内径为 50 mm,有效高度为 700 mm;副床内径 80 mm,有效高度为 650 mm,主床和副床由上下 2 个连通管连通.有效体积为 5.4 L.污水由蠕动泵从主床进水口泵入,由上连通管进入副床,再由下连通管进入主床,构成外循环.曝气区设置 1 微孔曝气头,采用 ACO 电磁式空气压缩机供气,通过转子流量计控制曝气量.

1.2 实验方法

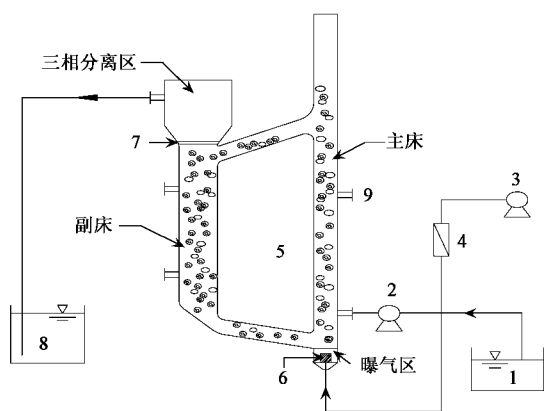
接种污泥采用长沙市某污水处理厂二沉池污

收稿日期: 2007-10-15; 修订日期: 2008-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50678062); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060532007)

作者简介: 张金生(1982 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: jecalsamy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yxz@hnu.cn



1. 合成废水储罐, 2. 进水泵, 3. 空气压缩机, 4. 流量计, 5. 流化床反应器, 6. 曝气头, 7. 出水滤板, 8. 出水储罐, 9. 取样口

图1 外循环三相流化床示意

Fig.1 External loop three phase fluidized bed reactor

泥,测得 MLSS 为 $18.655 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.曝气 2 d 后分别按 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (反应器有效体积) 的量向 2 个反应

表2 微量元素组成/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Component of microelement and trace element/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

| $\text{EDTAH}_2\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaMoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ |
|--|--|--|--|---|---|------------------------------|
| 3.8 | 0.24 | 0.25 | 0.43 | 0.84 | 0.22 | 0.46 |

1.3 测定项目及方法

COD: 重铬酸钾法; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$: 萘-乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3^- - \text{N}$: 酚二磺酸盐分光光度法; MLSS: 减量法; pH: pH 计.

2 结果与讨论

2.1 污泥投加量对挂膜的影响

1号反应器的污泥投加量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2号反应器的污泥投加量为 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他条件相同. 2种污泥投加量下挂膜期间 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除情况如图2所示. 可以看出, 1号反应器, 从第4 d起 COD 的去除率稳步上升. 镜检也显示载体上微生物增长迅速. 在第19 d后, COD 的去除率稳定在80%以上, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率稳定在60%以上. 镜检发现载体表面生物膜完整, 有大量钟虫、轮虫存在. 由此认为挂膜成功^[11,12]. 2号反应器, 在第31 d后 COD 去除率才稳定在80%以上, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率稳定在60%以上. 可以得出低污泥投加量有利于外循环流化床的挂膜. 较大的污泥投加量使载体和污泥本身的接触机会大大增加, 但是由于载体的量是一定的, 污泥的浓度增加时, 载体在流化过程中不断冲击悬浮污泥的

器投加污泥, 加入污泥量分别为 1.45 L 和 0.58 L. 载体为果壳活性炭, 粒径 r 为 0.125 ~ 0.5 mm, 比表面积 S 为 $900 \sim 1100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 均按有效体积的 5% 投加^[16]. 一次性加入配置好的模拟废水(如表1所示), 每 L 模拟废水加微量元素母液(如表2所示) 1 mL. 闷曝 3 d, 期间每 24 h 换水 1 次. 3 d 后排除悬浮污泥. 以后连续进水, HRT 保持在 5 h, 每 2 d 镜检 1 次. 曝气量在操作过程通常是事先确定的, 一般是以载体刚好全部流化为宜, 实验过程中将曝气量定为让载体刚好全部流化时的值, 期间不作改变. 同时研究 HRT 对悬浮生物量和载体生物膜量的影响, 调节 HRT, 用减量法测 MLSS, 载体生物膜量采用重量法测定^[17,18].

表1 模拟废水组成/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Component of synthetic wastewater/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

| COD | NH_4Cl | KH_2PO_4 | $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ |
|-----------|------------------------|--------------------------|--|---|
| 350 ~ 200 | 200 ~ 100 | 35 ~ 40 | 35 | 30 |

菌胶团, 有大量的菌胶团解体, 在出水口处可见有大量解体菌胶团悬浮, 同时改变了微生物的生活环境, 所以在污泥投加量大时, 只有一部分微生物适应这种环境, 可以在载体上附着生长. 而污泥投加量较小时, 载体冲击菌胶团的几率就要小得多. 由于悬浮污泥的密度比水的密度大, 可以认为水和悬浮污泥共同构成液相, 污泥投加量越大, 反应器内液相的密度越大, 液相对固相的粘滞力也相应增大, 较大的粘滞力对微生物附着于载体表面明显不利.

2.2 C/N 对挂膜的影响

污泥投加量为 2 g/L , 其他条件不变, 通过改变 COD 的量来调节 C/N, 观察不同 C/N 对挂膜的影响, 每天用显微镜观察微生物的生长情况, 结果如图3所示. 发现在 C/N 为 8 ~ 12 时, 挂膜速度最快, 这与好氧微生物要求 C:N:P 为 100:5:1 的营养比例不符, 可能是污泥中微生物的种类不同造成的. $\text{C/N} \geq 14$ 时, 均发生丝状菌引起的污泥膨胀. 由图3还可以看出, 随着 C/N 逐渐增大, 污泥发生膨胀的时间在逐渐缩短. 究其原因是在碳源、溶解氧充足的条件下, 氮源不足, 导致抑制丝状菌生长的选择器缺乏, 丝状菌的生长得不到抑制, 大量繁殖, 从而发生污泥

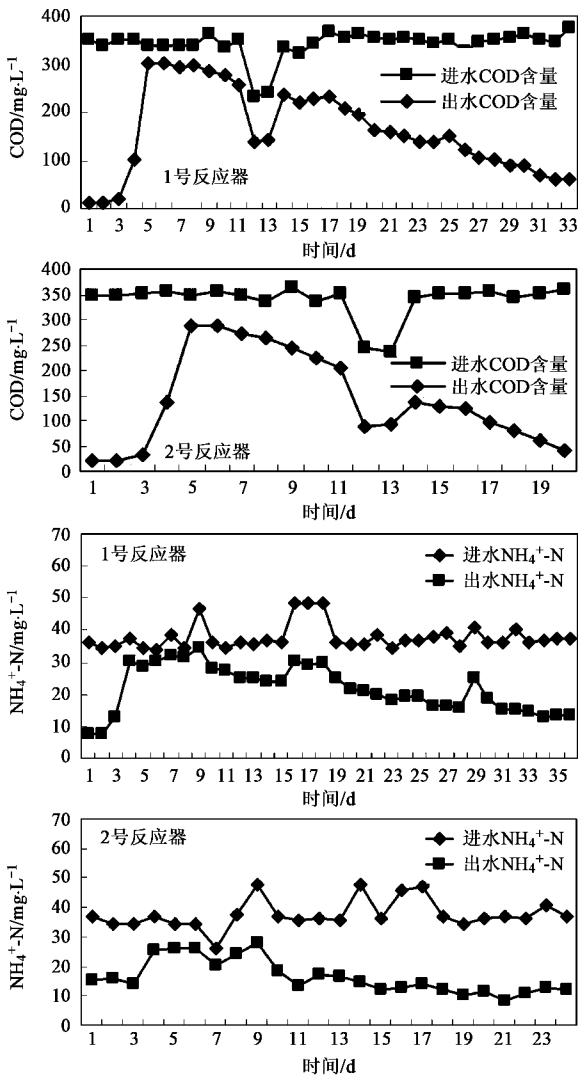


图2 污泥投加量对挂膜期间 COD、NH₄⁺-N 去除情况

Fig.2 Effect of value of sludge addition on COD and NH₄⁺-N removals in period of formation of biofilm

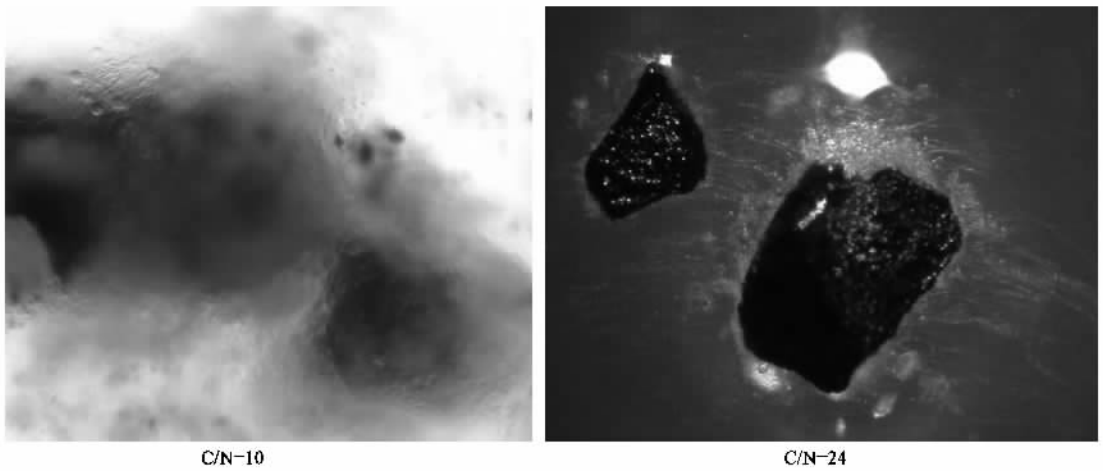


图4 不同 C/N 时载体上的生物膜

Fig.4 Biofilm on the carrier in different C/N rates

膨胀. $C/N < 8$, 不会发生丝状菌污泥膨胀, 但是生物膜生长缓慢, $C/N = 4, 15$ d 时镜检发现载体上依然只有少数微生物附着. 此时碳源不足, 微生物得不到充足的有机营养, 只有那些营养竞争能力强的生物才有机会生存, 例如轮虫, 可以以衰亡的生物为食, 得以生存. 但由于有机碳源有限, 这些竞争有利的生物也不可能大量繁殖, 而其他一些竞争力不强的微生物就会因为无法汲取充足的营养而衰亡, 所以挂膜很难成功. 图 4 中, $C/N = 10$ 时生物膜生长良好, $C/N = 24$ 时丝状菌大量生长. 由此可见, 污泥发生膨胀对挂膜有着重要的影响, C/N 对控制污泥的膨胀起到至关重要的作用.

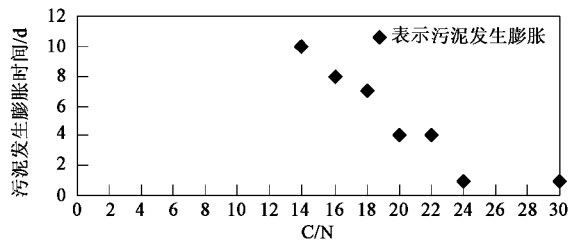


图3 C/N 对挂膜的影响

Fig.3 Effect of C/N ratio on formation of biofilm

2.3 HRT 对悬浮生物量和膜生物量的影响

流化床反应器内悬浮微生物与膜生物之间呈竞争关系, 影响膜生物的生长, 同时悬浮污泥不适应流化床内较为剧烈的紊动, 容易发生菌胶团解体和污泥膨胀, 使得反应器的稳定性大大降低, 增加动力消耗, 所以要控制悬浮微生物在流化床反应器内的量. HRT 在平衡悬浮生物量和膜生物量之间起到很重要的作用^[19], 合适的 HRT 有利于生物膜在载体上附着生长. 实验通过改变 HRT, 观察生物相的变化, 结

果如表 3 所示. HRT 由 1 h 增加到 3 h 时, 悬浮生物量和膜生物量均有增加, 可见 HRT 过短, 无论是悬浮污泥还是生物膜都受到限制. 这可能是由于 HRT 较短时, 负荷过高抑制了微生物的生长. HRT 在 4 ~ 5 h 时, 悬浮生物量和膜生物量基本达到平衡. 此时的负荷恰好能满足膜生物和悬浮生物的营养需求, 而膜生物在此时是优势群体. HRT 由 5 h 增加到 7 h 时, 反应器内悬浮生物增长迅速, 膜生物量有所减少, 但不明显, 这是因为 HRT 较长时, 由于悬浮生物的结构松散, 更容易获得营养, 所以大量繁殖, 而膜生物在这种负荷情况下还能获得一些营养, 所以减少并不明显. HRT 由 8 h 增加到 10 h 时, 反应器内悬浮生物仍有增长但不迅速, 膜生物量迅速减少, 镜检发现有载体膜脱落, 反应器内出现大量红斑颤体虫, 红斑颤体虫为消耗污泥的微生物种^[20]. 缩短 HRT 红斑颤体虫逐渐减少, 8 d 后红斑颤体虫基本消失. 原因可能是试验过程中模拟废水的浓度一直保持不变, HRT 过长, 营养不足成为微生物增长的抑制因素, HRT 从 7 h 增加到 10 h 时, 营养物质严重不足, 致使膜生物迅速减少, 而悬浮污泥也仅能获得其生长繁殖所需的营养, 所以也增长缓慢, 红斑颤体虫成为这种营养匮乏环境下的优势菌种, 所以其大量繁殖.

表 3 HRT 对悬浮生物量和膜生物量的影响¹⁾

Table 3 Effect of HRT on the value of suspend sludge and biofilm

| HRT/h | 悬浮生物量/g·L ⁻¹ | 膜生物量/g·g ⁻¹ |
|-------|-------------------------|------------------------|
| 1 | 1.1 | 0.8 |
| 2 | 1.25 | 0.98 |
| 3 | 1.28 | 1.12 |
| 4 | 1.27 | 1.14 |
| 5 | 1.28 | 1.12 |
| 6 | 1.53 | 1.08 |
| 7 | 1.82 | 1.02 |
| 8 | 1.85 | 0.91 |
| 9 | 1.84 | 0.79 |
| 10 | 1.89 | 0.53 |

1)均以 MLSS 计

3 结论

(1)外循环流化床采用“快速排泥法”挂膜, 污泥量投加为 2 g·L⁻¹时的挂膜速度比 5 g·L⁻¹快.

(2)C/N 也是一个关系到挂膜成败的重要因素, C/N 在 8 ~ 12 时挂膜能够顺利进行, C/N ≥ 14 时, 会造成丝状菌大量繁殖乃至污泥膨胀.

(3)HRT 是调节控制悬浮生物量和膜生物量平衡的一个有效参数, 本试验条件下 HRT 为 4 ~ 5 时, 两者达到平衡, 过高或过低的 HRT 均不利于生物膜的生长. 尤其是过高的 HRT, 会引起红斑颤体虫大量

繁殖, 该生物形体较大, 附着在生物膜上蠕动, 易引起生物膜脱落, 对挂膜危害很大.

参考文献:

- [1] Kumii D, Levenspiel O. Fluidization Engineering. [M]. (2nd Ed). Boston: Butterworth, 1991. 1-10.
- [2] Liang W G, Zhu J X. Effect of radial flow non-uniformity on alkylation reaction in a liquid-Solid circulating fluidized bed reactor [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, **36**: 4651-4658.
- [3] Yang W G, Wang J F, Chen W, et al. Liquid phase flow structure and back-mixing characteristics of gas-liquid-solid three-phase circulating fluidized bed [J]. Chem Eng Sci, 1999, **54**: 5293-5298.
- [4] Yang W G, Wang J F, Zhu L M, et al. Gas-liquid mass transfer behavior in three-phase CFB reactors [J]. Chem Eng Sci, 1999, **54**: 5523-5528.
- [5] Zheng Y, Zhu J X, Wen J Z, et al. Hydrodynamic behavior in a liquid-solid circulating fluidized bed [J]. Can J Chem Eng, 1999, **77**: 284-290.
- [6] Wen J L, Shyh J H, Chun M C. Liquid velocity and gas holdup in three-phase internal loop airlift reactors with low-density particles [J]. Chem Eng Sci, 1995, **50**(8): 1301-1310.
- [7] Patel A, Zhu J, Nakhla G. Simultaneous carbon, nitrogen and phosphorous removal from municipal wastewater in a circulating fluidized bed bioreactor [J]. Chemosphere, 2006, **65**: 1103-1112.
- [8] Liu X L, Wen J P, Qing Y, et al. The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor [J]. Bio Eng J, 2005, **27**: 40-44.
- [9] Sen P, Dentel S K. Simultaneous nitrification-denitrification in a fluidized bed reactor [J]. Wat Sci Tech, 1998, **38**(1): 247-254.
- [10] Kai C L, Sudhir R. External-loop fluidized bed airlift bioreactor (EFBAB) for the cometabolic biotransformation of 4-chlorophenol (4-cp) in the presence of phenol [J]. Chem Eng Sci, 2005, **60**: 6313-6319.
- [11] 周平, 何嘉汉, 钱易. 内循环生物流化床反应器载体挂膜特性的研究 [J]. 环境科学学报, 1988, **18**(1): 68-72.
- [12] Cristiano N, Renzo D F, Mauro R. Biomass concentration in fluidized bed biological reactors [J]. Wat Res, 1997, **31**(4): 936-940.
- [13] Sandu S I, Boardman G D, Watten B J, et al. Factors influencing the nitrification efficiency of fluidized bed filter with a plastic bead medium [J]. Aquacult Eng, 2002, **26**: 41-59.
- [14] Horan N J, Gohar H, Hill B. Application of a granular activated carbon-biological fluidized bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia [J]. Wat Sci Tech, 1997, **36**(2-3): 369-375.
- [15] Hgi K, Fikret K. Effect of particle number density on wastewater treatment performance of a fluidized-bed bioreactor [J]. Enzyme Microb Tech, 1996, **19**: 140-144.
- [16] 曹玉成, 王平, 常银子. 废水处理生物流化床中载体选择的研究进展 [J]. 青海环境, 2004, **14**(4): 158-161.
- [17] Guillite O, Dreesen R. Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials [J]. Sci Total Environ, 1995, **167**: 365-374.
- [18] 华彬, 陆永生, 胡龙兴, 等. 外循环三相流化床处理染料废水 [J]. 过程工程学报, 2002, **2**(2): 107-111.
- [19] 疏明君, 李友明, 谢澄, 等. 三相生物流化床处理中段废水时挂膜实验的研究 [J]. 黑龙江造纸, 2002, **1**: 1-4.
- [20] 梁鹏, 黄霞, 钱易. 食物污泥对红斑颤体虫生长的影响 [J]. 中国环境科学, 2004, **24**(2): 159-162.