

外循环三相流化床处理染料废水

华彬, 陆永生, 胡龙兴, 卞华松

(上海大学环境科学与工程系, 上海 200072)

摘要: 利用外循环三相生物流化床设计准则, 通过小试规模的流化床对经预处理的模拟含染料废水和工业废水进行处理. 结果表明, 在 4 h 内增加水力停留时间(HRT), 可提高化学需氧量(COD_{Cr})去除率. 气、液、固三相的循环运动使流化床具有较强抗冲击负荷能力, 生物膜厚在 100~350 μm 范围内, 进水 COD_{Cr} 浓度在较宽范围内波动时, 对出水 COD_{Cr} 去除率影响不大, 都能维持在 80% 以上.

关键词: 外循环; 三相流化床; 染料废水; 净化; 生物膜

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)02-0107-05

1 前言

国内外对利用三相流化床反应器处理生活污水和工业废水进行了大量研究. Seiferth 等^[1]利用流态化技术结合序批式活性污泥法(SBR 技术)处理工业废水, 取得了良好的效果. Schrever 等^[2]利用流化床处理金属加工废水, 发现载体成层及团聚现象. 国内自 80 年代初开始也进行了大量的研究. 王世和等^[3]探讨了三相流化床的去除性、负荷率、生物膜结构及生物膜量的轴相分布及混合特性, 认为高生物膜量是流化床内高负荷率、高反应速率与高去除率的内因. 周平、钱易等^[4-6]对内循环三相流化床的相含率、氧传递特性、反应器内流态、生物膜降解有机物及启动挂膜特性进行了研究, 认为载体流化性能、氧转移效率、内循环速度对挂膜及反应器的处理效率影响很大. 郑礼胜等^[7]探讨了三相生物流化床内载体表面生物膜的形成、水力停留时间及供气量对生活污水处理效果的影响. 本研究采用外循环三相流化床处理含染料废水, 着重探讨水力停留时间、进水初始浓度、生物膜厚度对出水 COD_{Cr} 去除率的影响.

2 实验

2.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 外循环流化床由玻璃制成, 副床内径 80 mm, 高度 600 mm, 主床内径 40 mm, 高度 660 mm, 流化床总体积为 6.5 L, 有效体积 4.0 L.

实验用载体为 30~60 目的活性炭, 堆积密度 0.46 g/cm³, 颗粒密度 1.16 g/cm³. 空气由 ACO-006 充氧机提供, 由主床底部经气体分布器与进水混合后进入主床,

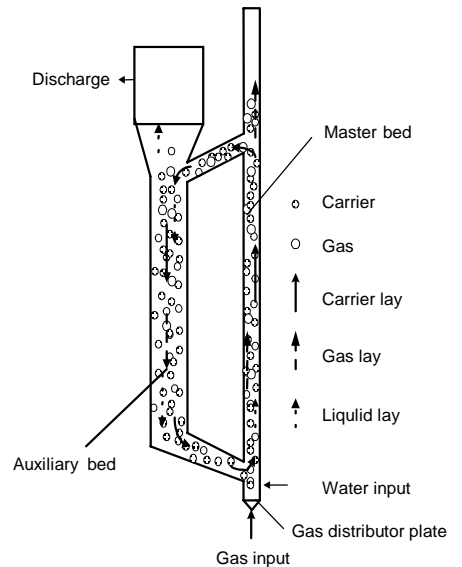


图 1 外循环三相流化床装置图
Fig.1 Sketch of the circulating fluidized bed

收稿日期: 2001-03-26, 修回日期: 2001-11-13

基金项目: 上海市青年科技启明星计划项目(编号: 98QF14039)

作者简介: 华彬(1967-), 男, 安徽六安市人, 博士, 副教授, 化学工程专业; 陆永生, 通讯联系人, luyongs@public6.sta.net.cn/.

大部分气体由主床顶部缓冲段逸出. 主床内固液混合相气体含量大, 使固液混合相在主副床之间形成循环, 出水由副床顶部出水口排出. 气体分布器用陶瓷烧结板, 气泡平均孔径约 0.10 mm.

2.2 分析方法

(1) COD_{Cr} 测定: 重铬酸钾法(GB11914-89).

(2) BOD₅ 测定: 稀释与接种法(GB7488-87).

(3) 色度测定: 稀释倍数法(GB11903-89).

(4) 生物膜厚和生物膜浓度的测定: 取流化床中固液混合液置于干燥的坩埚中(坩埚净重 W_3), 测得混合液体积 V ; 将坩埚于 105°C 烘干恒重, 得 W_1 ; 然后加入 1% NaOH 溶液, 边搅拌边加热, 使生物膜完全脱落, 用蒸馏水洗涤载体数次; 将此清洁载体及坩埚于 105°C 烘干恒重得 W_2 . 由此得:

生物质浓度: $X=(W_1-W_2)/V$;

载体数: $n=(W_2-W_3)/[\rho_m(4/3)\pi r_m^3]$, ;

每个载体上生物膜体积: $V_m=(W_1-W_2)/(n\rho\times 5\%)$;

生物膜厚:
$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3V_m}{4\pi} + r_m^3} - r_m. \quad (1)$$

由于生物流化床内的生物膜为湿生物膜(含水率 94%~96%), 而经烘干的坩埚称量测得的生物膜恒重为干重, 故在计算湿生物膜体积时, 应将烘干的生物膜体积值除以(1-含水率). 计算时取湿生物膜含水率为 95%.

3 操作条件的选择

3.1 载体及其填充率的选择

载体为 30~60 目的活性炭, 平均粒径 0.3 mm, 不计算内表面积, 其比表面积也可达 20000 m^2/m^3 , 远大于传统的生化法, 高载体比表面积为微生物提供巨大的栖息场所; 小粒径活性炭的终端速度较低, 载体的终端速度 u_t 可用下式计算:

$$u_t = \sqrt{\frac{4d_s(\rho_s - \rho_L)g}{3\xi\rho_L}}. \quad (2)$$

将 $d_s=0.3$ mm, $\rho_s=1.16$ g/cm^3 代入上式计算得 $u_t=0.011$ m/s. 很低的终端速度不仅保证了载体的顺利循环, 而且操作能耗也较低.

载体填充率($V_{\text{载体}}/V_{\text{反应器}}$)决定了外循环三相流化床内固相含率 ε_s (ε_s =载体体积/床层有效体积). 载体填充率为 1:20 时, 反应器内载体比表面积可达 1000 m^2/m^3 以上. 低载体填充率一方面可降低操作能耗, 另一方面也可降低购买载体所需费用. 本实验载体加入量为 200 g, $\varepsilon_s=0.05$.

3.2 操作气速的选择

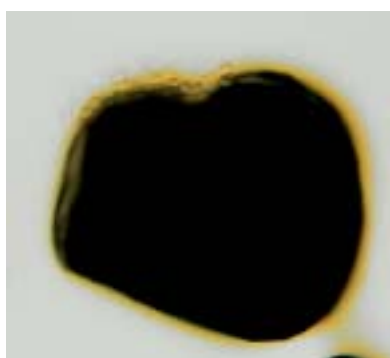
主、副床内液体、载体循环运动速度及气相含率主要取决于操作气速; 液体循环的动力来源于主、副床之间液体的密度差, 循环流动的阻力源于三相之间的摩擦阻力和局部阻力^[8,9].

选择的操作气速会影响气相含率和流体循环速度. 在主床进气量为 0.1 m^3/h ($u_G=0.022$ m/s)的操作条件下, 计算得到 $\varepsilon_G=0.05$, $u_{UL}=0.41$ m/s. 副床内液体循环速度为 $u_{DL}=0.103$ m/s. 实验中观察到副床内载体向下运动速度在 0.06~0.07 m/s. 当主床气速 ≤ 0.011 m/s 时, 载体无法循环. 此时副床的液体循环速度已小于载体的终端速度, 副床内载体已沉降在副床底部.

4 实验结果与讨论

4.1 外循环三相流化床处理模拟染料废水

用取自上海曲阳污水处理厂推流式曝气池内的活性污泥作为菌种,用生活污水连续培养 5 d,然后引入酸性红 B 染料和淀粉配制的模拟废水(COD_{Cr}=500~1400 mg/L,色度=100~1000 倍),采用边挂膜边驯化逐渐提高负荷的培养方式进行启动.启动阶段历时近一个月.通过连续镜检发现:最初,一部分漂散的接种污泥首先被吸附在载体的局部凹陷处(因凹陷处较少地受到水流及气泡的直接冲击和剪切),然后开始固着增殖,并由局部到整体地逐步扩展,直至将载体表面覆盖.随着挂膜过程的逐步发展,原生动动物由滴虫、肾形虫、草履虫等泳动型逐渐向钟虫等固着型发展,且数量逐渐增多;随后,线虫,轮虫等后生动物依次出现.成功挂膜的载体如图 2 所示.



(a) Morphology of a carrier particle magnified by 40



(b) Enlarged biological film magnified by 240

图 2 挂膜成功的载体

Fig.2 Active carbon particles with attached biological film

4.1.1 模拟含染料废水的预处理

含染料废水具有色度高、成份复杂、水质变化大等特点.由于废水色度较高,直接使用好氧方法难以一步将废水中的色度降低.染料大多是芳香类化合物,80%为偶氮类化合物,其主要的发色基团为偶氮双键.因此,本实验先将模拟废水采用升流式厌氧生物接触脱色装置进行处理,通过厌氧水解将发色基团偶氮双键打开,废水色度大幅度下降,降至<50 倍.

4.1.2 水力停留时间(HRT)的影响

实验在室温下进行,预处理后的出水作为外循环三相生物流化床的进水,pH=6~8,COD_{Cr}=500~1400 mg/L,色度<50 倍.由图 3 可知,当 HRT 为 1 h 时,COD_{Cr} 去除率为 14.7%;增加 HRT,COD_{Cr} 去除率迅速上升.当 HRT 延长至 3.7 h,COD_{Cr} 去除率可达到 80.4%;此后,再增加 HRT,COD_{Cr} 去除率只略有提高.实验中将水力停留时间增加至 20 h,COD_{Cr} 去除率同样也只

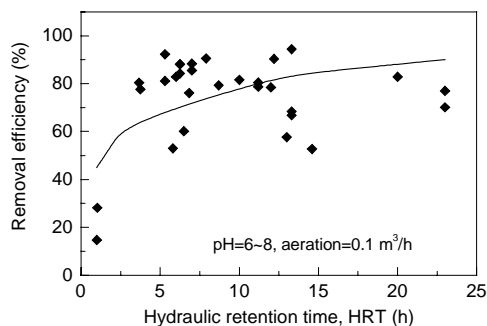


图 3 HRT 对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig.3 Effect of HRT on COD_{Cr} removal efficiency

有 83%；但过分增大 HRT，将降低处理负荷，在经济上得不偿失。因此随后的实验将 HRT 控制在 4 h 左右。

4.1.3 进水初始浓度的影响

实验在室温下进行，HRT=4 h 左右，pH=6~8，进水 COD_{Cr}=500~1400 mg/L。由图 4 可见，不同的进水 COD_{Cr} 浓度，对 COD_{Cr} 去除率的影响不大，都能维持在 80% 以上。

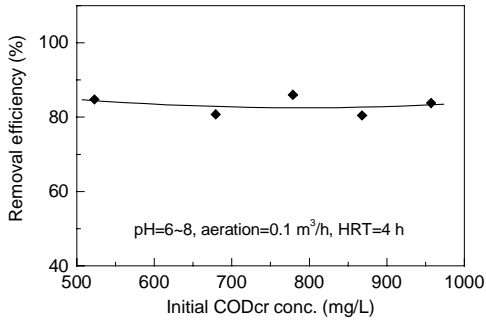


图 4 进水初始 COD_{Cr} 浓度对去除率的影响
Fig.4 Effect of initial COD_{Cr} concentration on COD_{Cr} removal efficiency

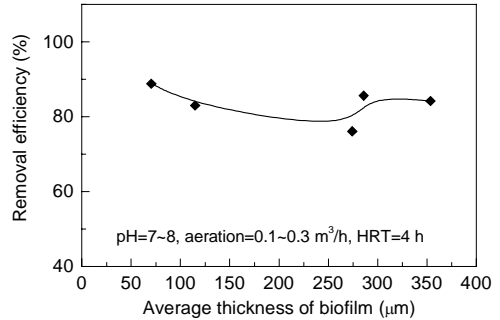


图 5 生物膜厚对 COD_{Cr} 去除率的影响
Fig.5 Effect of thickness of the biofilm on COD_{Cr} removal efficiency

4.1.4 生物膜厚的影响

实验在室温下进行，pH=7~8，进水 COD_{Cr}=660~1110 mg/L，HRT 保持在 4 h 左右。通过控制主床气速可以控制生物膜厚度。由图 5 可见，当平均生物膜厚在 115 μm 时，COD_{Cr} 去除率为 83.0%；在 286 μm 时，去除率为 85.5%；而在 354 μm 时，去除率为 84.2%。生物膜较薄，虽然生物量较少，但生物膜内氧的内扩散阻力小；生物膜较厚，生物膜内氧的内扩散阻力大，但生物量较高。因此，生物膜厚在 100~350 μm 范围内，COD_{Cr} 去除率基本不变，均稳定在 80% 以上。该生物膜厚度范围接近文献^[11]报道的最佳生物膜厚度(~180 μm)。

4.2 工业废水实验

工业废水取自上海纺织控股集团下属的某针织厂，共取样 3 次。因废水的色度不高，所以直接利用外循环三相生物流化床来处理。实验结果如表 1 所示，其中 COD_{Cr} 去除率 75% 左右。工厂同期利用生物接触氧化法(HRT=10 h)处理相同废水，COD_{Cr} 去除率在 40%~60% 左右。

表 1 工业废水实验结果
Table 1 Results of industrial dyeing wastewater

| Item | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------------------|------|------|------|
| HRT (h) | 7.5 | 4 | 2 |
| Feed COD _{Cr} (mg/L) | 453 | 352 | 344 |
| Discharge COD _{Cr} (mg/L) | 83.0 | 88.9 | 85.2 |
| COD _{Cr} removal efficiency (%) | 81.7 | 74.7 | 75.2 |
| Feed color (relative value) | 150 | 120 | 120 |
| Discharge color (relative value) | <10 | <10 | <10 |

Note: pH=7~8, aeration = 0.1 m³/h.

5 结论

(1) 利用外循环三相生物流化床设计准则设计的小试流化床处理经厌氧水解过的模拟含染料

废水, 获得了 80% 以上的 COD_{Cr} 去除率。

(2) HRT 对流化床处理废水的 COD_{Cr} 去除率有影响, 当 HRT 为 1 h 时, COD_{Cr} 去除率为 14.7%; 当 HRT 延长至 3.7 h, COD_{Cr} 去除率可达到 80.4%; 再延长 HRT, COD_{Cr} 去除率不再有较大的提高。

(3) 由于在外循环三相生物流化床内气、液、固三相的循环运动大大促进了液相混合, 使得外循环三相生物流化床表现出较强的抗冲击负荷能力, 进水 COD_{Cr} 浓度在 500~1000 mg/L 内波动时, 对出水 COD_{Cr} 去除率影响不大, 都能维持在 80% 以上。

(4) 生物膜厚在 100~350 μm 范围内, 出水 COD_{Cr} 去除率基本不变, 均稳定在 80% 以上。

符号表:

| | | | | | |
|-------|---------------------------|----------|-------------------------|--------------|------------------------------|
| d_s | 载体粒径 (mm) | W_1 | (坩埚+活性炭+生物膜)总重 (g) | ρ_m | 活性炭的真密度 (g/cm ³) |
| g | 重力加速度 (m/s ²) | W_2 | (坩埚+生物膜)的质量 (g) | e_G | 气液两相流中的相含率 |
| r_m | 活性炭的粒径 (cm) | W_3 | 坩埚净重 (g) | ϵ_s | 固相含率 |
| u | 表观速度 (m/s) | X | 生物质浓度 (mg/L) | ξ | 曳力系数 $\xi=1.85/Re_p^{0.6}$ |
| V | 混合液体积 (L) | δ | 生物膜厚度 (μm) | | |
| V_m | 载体上生物膜体积 (L) | ρ | 密度 (kg/m ³) | | |
| 下标: | | | | | |
| D | 下降侧 | G | 气相 | L | 液相 |
| | | | | U | 上升侧 |

参考文献:

- [1] Brinke S S, Behrendt J, Sekoulov I. Biofilm Filter Batch Reactor (BFSBR) [J]. Water Sci. Technol., 1999, 39(8): 77-83.
- [2] Schrever H, Coughlin R. Effects of Stratification in a Fluidized Bed Bioreactor During Treatment of Metalworking Wastewater [J]. Biotechnol. Bioeng., 1999, 63(2): 129-140.
- [3] 王世和, 曾苏. 生物流化床水处理基本特性研究 [J]. 中国环境科学, 1991, 11(4): 290-295.
- [4] 周平, 何嘉汉, 钱易. 内循环三相生物流化床反应器的相含率及氧传递特性研究 [J]. 环境科学学报, 1996, 16(2): 211-215.
- [5] 周平, 钱易. 内循环三相生物流化床反应器理论分析 [J]. 环境科学, 1995, 16(2): 88-90.
- [6] 周平, 钱易. 空气提升内循环三相生物流化床反应器动力学研究 [J]. 环境科学, 1996, 17(6): 9-17.
- [7] 郑礼胜, 施汉昌, 钱易. 内循环三相生物流化床处理生活污水 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(1): 51-55.
- [8] 韩威, 冯扑扑, 沈自求. 气升环流反应器中的气含率的研究 [J]. 化工学报, 1985, 36(2): 225-231.
- [9] 范 L S. 气液固流态化工程 [M]. 蔡平, 俞芷青, 金涌, 等译. 北京: 中国石化出版社, 1993. 290-310.
- [10] 陆永生, 华彬, 胡龙兴. 循环流化床的流体混合时间及充氧特性 [J]. 上海环境科学, 2000, 19(11): 523-525.
- [11] 周平, 王世和. 生物膜厚度对流化床反应器性能影响分析 [J]. 环境科学, 1994, 15(2): 1-5.

Treatment of Dyeing Wastewater Using an External Circulating Fluidized Bed

HUA Bin, LU Yong-sheng, HU Long-xing, BIAN Hua-song

(Department of Environmental Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: A bench-scale reactor was set up following the designing principles of external circulating fluidized beds. The reactor was made up with a master bed ($\phi 40$ mm, 660 mm high) and an auxiliary bed ($\phi 80$ mm, 600 mm high). Synthetic and industrial dyeing wastewater were treated in the fluidized bed. Increasing hydraulic retention time can increase effluent COD_{Cr} removal efficiency as water retention time is less than 4 h, while COD_{Cr} removal efficiency keeps 80% as HRT longer than 4 h. The change in influent COD_{Cr} and the thickness of biofilm shows no obvious effect on the effluent COD_{Cr} removal efficiency in the range of operating conditions tested.

Key words: external circulating; three phase fluidized bed; dyeing wastewater; biofilm