

高效传质厌氧流化床处理高浓度精对苯二甲酸废水的快速启动研究

蒋 钰¹, 呼晓明¹, 陆蓓蓓¹, 冯杨阳¹, 陈英文¹, 沈树宝¹, 祝社民²

(1. 南京工业大学国家生化工程技术研究中心, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 针对厌氧流化床启动慢等缺点, 采用递增负荷的方式进行启动, 以自制载体进行实验, 快速提高进水 COD 质量浓度。在高效传质的条件下, 经过 34 d 系统启动成功, 此时进水 COD 质量浓度高达 4 000 mg/L 左右, 反应器的容积负荷达 9.14 kg/(m³·d), PTA 废水的 COD 去除率达到 58%, TA 去除率达到 45%。对载体进行扫描电镜分析(SEM)得知, 微生物主要附着在载体裂缝和凹槽中, 且形成的生物膜具有良好的机械性能和抗冲击负荷能力。

关键词: 厌氧流化床; PTA 废水; 快速启动; SEM

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0066-03

Study on quick start-up of anaerobic fluidized bed with high efficient mass transfer for treatment of high concentration PTA wastewater

JIANG Yu¹, HU Xiao-ming¹, LU Bei-bei¹, FENG Yang-yang¹, CHEN Ying-wen¹, SHEN Shu-bao¹, ZHU She-min²

(1. National Biochemical Engineering Technique Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to overcome the disadvantages of the anaerobic fluidized bed such as slow start-up, incremental loads with self-made carrier were used to increase COD concentration of the influent quickly. In the high mass transfer conditions, the COD concentration of influent can reach up to 4 000 mg/L after 34 days' steady running. COD and TA removal rate of PTA wastewater can achieve 56% and 45%, respectively, at the volumetric loading rate COD of 9.14 kg/(m³·d). Scanning electron microscope (SEM) was used to analyze the morphology of the carrier. The result shows that the microorganisms mainly attach to the crack and groove of the carrier. The formed biofilm possesses good mechanical property and strong anti-impact load ability as well.

Key words: anaerobic fluidized bed; PTA wastewater; quick start-up; SEM

精对苯二甲酸(PTA)废水是生产合成树脂、涤纶纤维等产品的重要原料, 但该废水水质复杂多变, 难处理, 经常采用生物流化床处理^[1-2], 且厌氧生物流化床(AFB)工艺处理 PTA 废水比好氧处理工艺具有明显的优势^[3-6]。但普通的厌氧生物流化床相间相对流动速度差小, 传质效率低, 导致载体生物膜新旧菌体更新速率慢, 适应环境能力差, 启动时间较长, 一般需要 8~10 周, 甚至长达半年、一年^[7-9]。

本实验以自主研发的高密度无机多孔颗粒作为流化载体, 开发设计高效传质厌氧流化床。该工艺利用多孔载体高孔隙率的特性, 易吸附固定化微生物。同时高流化速度在升流区实现高密度颗粒载体

与液相高速并行向上运行, 加大了相间相对流动速度差, 流化载体能够在床层中均匀分布, 能提高整个床层的相间速度与效率, 进而可实现快速厌氧启动的目的。

1 材料与方法

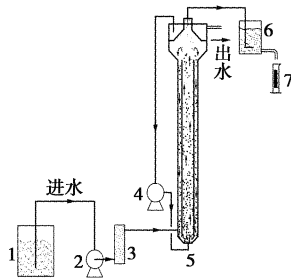
1.1 试验装置

试验所用装置为内循环流化床, 外套筒内径 70 mm, 高 770 mm, 内套筒内径 34 mm, 高 710 mm, 流化床顶部高 170 mm。为使载体流化, 内套筒安装时高于外套筒底部 20 mm, 流化床流化有效体积约为 2.8 L, 总体积 5.5 L。装置示意图如图 1 所示。

收稿日期: 2011-07-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172107); 江苏省科技厅资助项目(BE2010196); 江苏省环保厅资助项目(2009002)

作者简介: 蒋钰(1988-), 女, 硕士生; 沈树宝(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境科学与工程的研究, 通讯联系人, 025-58139922, zsbshen@126.com。



1—PTA 废水槽;2—进样泵;3—混合器;4—回流泵;
5—三相流化床;6—Marlotte 瓶;7—量筒

图1 厌氧流化床装置示意图

1.2 试验方法

实验用水:PTA 生产废水,其水质 COD 质量浓度 4 500 ~ 6 800 mg/L,对苯二甲酸(TA)质量浓度 1 700 ~ 2 200 mg/L, pH 3 ~ 5,挥发性悬浮固体(VSS)70 ~ 130 mg/L。

流化床进水为经自然沉降后澄清废水, pH 6.5 ~ 7.5, $m(\text{COD}):m(\text{N}):m(\text{P}) = 200:5:1$,酵母膏质量浓度 0.3 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度 0.15 g/L,并加入微量元素,微量元素成分如表 1 所示。

表 1 微量元素

微量元素组成	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
所需量/g	0.1	0.13	0.2	0.25

微量元素的配制:将上述 4 种成分溶解,定容至 1 L,每次取 100 mL 即可。

实验所用载体为自制载体,编号 PV-01。此载体表观密度为 2.0488 g/m^3 ,远远大于水的密度,能克服现有流化床轻质载体流化性能差的缺点,使得载体与液相间的动态紊流性好,且载体在床内均匀分布,提高整个床层的传质速度与效率。具有较高的机械强度,抵抗水流剪切力与载体间相互摩擦力的作用。孔隙率为 69.03%,大大提升废水与附着的微生物间的相间接触机会,提高系统的传质效果。同时在高效传质条件下,孔道更易截留微生物,利于微生物附着,繁殖,提高污水处理效率。

启动阶段将活性污泥通过反应器上端的污泥接种口进入。接种污泥静沉后,反应器中污泥分层。由于上层絮状污泥的沉降性能比较差,启动过程中须充分洗出接种污泥内较轻的污泥,保存较重的污泥来推动颗粒污泥的形成。因此,厌氧反应器在接种污泥后,先在高进水流量下冲洗 1 d,使大量上浮的絮状污泥从反应器中洗出。大量上浮的絮状污泥

以及从反应器中洗出的污泥直接排放。因此,试验采用低负荷启动方式,启动过程中快速提高进水 COD 浓度。启动过程中,通过添加 Na_2CO_3 来维持 pH,使 pH 在 6.5 ~ 7.5^[10],避免进水在自然状态下的降解对试验的影响。本实验反应温度为 35 ~ 36℃。

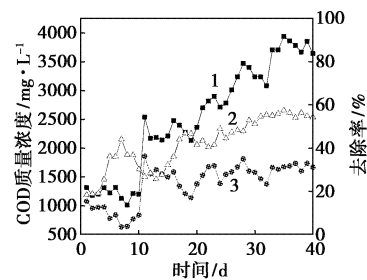
1.3 分析方法

COD,标准重铬酸钾法,TOC,岛津 TOC-V CSN 仪器测定,苯甲酸(TA)含量测定,UV-Vis^[11],载体表面观察:运行稳定后,取适量载体用去离子水冲洗数次,然后用戊二醛固定扫描电镜(SEM)分析^[12]。

2 结果与讨论

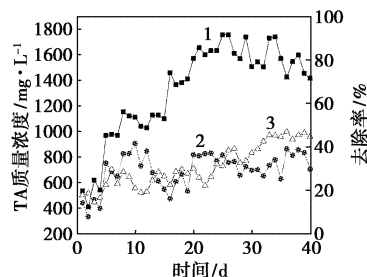
2.1 启动中 COD、TA 的变化

启动过程中进出水 COD、TA 及去除率见图 2、图 3。



1—进水 COD;2—COD 去除率;3—出水 COD

图 2 启动过程中进出水 COD 及去除率



1—进水 TA;2—出水 TA;3—TA 去除率

图 3 启动过程中 TA 及其去除率

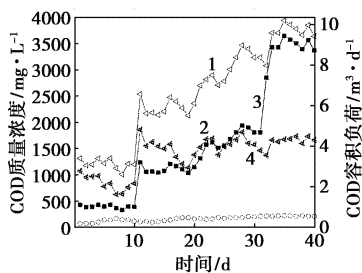
由图 2 和图 3 可以看出,COD、TA 去除率随着时间的变化总趋势增大。但在第 10 ~ 15 d 的时候处理效果下降,主要原因是前 10 d 反应器体系中有大量的悬浮的厌氧污泥存在,在高效流化情况下,体系中大量的厌氧污泥随出水排出,且反应器在运行时间过短的情况下,载体生物膜菌体较少,处于稳定生长期的活性微生物浓度低。在 15 d 以后,3 者去除率总趋势上升,但是在第 22 d 和第 30 d,COD 去除率略有下降,最后 COD 去除率能维持在 56%,TA

去除率能维持在45%，且很少出现波动，出水较清。说明载体上的厌氧微生物对PTA的降解起到了主要的作用，挂膜成功。

由此可知，PTA废水经高效传质厌氧流化床处理后，出水水质稳定，说明该高效传质厌氧流化床具有较强的耐负荷冲击能力。

2.2 启动期 COD 容积负荷及 COD 去除率的关系

容积负荷与COD去除率之间的关系见图4。从图4可以看出，进水COD质量浓度在1000~4000 mg/L。随着进水COD质量浓度的增加，COD容积负荷也逐步增加，同时厌氧COD去除率总趋势随之上升。但每一次提高容积负荷都会引起COD去除率的下降，一般在2~3 d内恢复。COD容积负荷的增大，对于活性污泥中的微生物需一定的适应期，因此COD去除率略有下降。



1—进水COD;2—出水COD;3—COD容积负荷;4—COD去除率

图4 容积负荷与COD去除率之间的关系

附着有微生物膜的固体颗粒在厌氧流化床中处于高效流态化，促进了生物膜与废水界面的更新，提高了传质推动力，强化了传质过程，使得该高效传质厌氧流化床具有较强的有机物净化能力^[13]。启动34 d以后，进水容积负荷稳定在 $9.14 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ，COD去除率达到56%，可认为启动成功。总体上看，容积负荷增加的同时，COD去除率也在增加。

2.3 载体SEM分析

通过扫描电镜对挂膜前后的载体分析，图5(a)为裸载体PV-01，载体表面粗糙，具有较多的孔洞，大大提升了废水与附着的微生物间的相接触

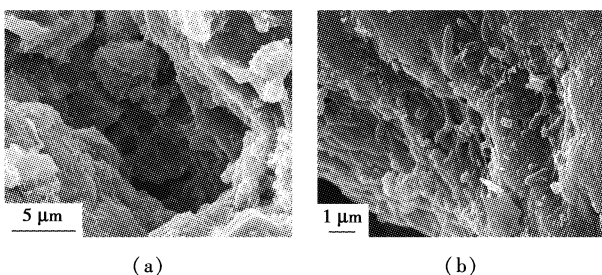


图5 载体表面扫描电子显微镜图

机会，从而提高了系统的传质效果；利于微生物附着，繁殖，提高污水处理效率。图5(b)为经过厌氧挂膜后的载体，经过厌氧挂膜后的载体，其微生物主要附着在载体裂缝和凹槽中，可避免水力的剪切作用。

有报道指出，生物膜的形成其实是微生物的附着与脱落的平衡过程。在高紊流及剪切力作用下，生物膜在光滑表面上是很难形成的，即使经过几个星期或数月形成了的生物膜，也会在光滑载体上脱落下来，这就是厌氧流化床生物量低影响处理效果很重要的一个原因^[14]。本实验所用载体PV-01孔道贯通性好，经厌氧挂膜后，微生物主要附着于载体裂缝及凹槽，减少高紊流及水力剪切所造成的冲击，使生物量流失减少，继而保持较高的生物活性。

3 结论

(1)经过34 d，试验装置的COD和TA去除率分别为56%和45%，COD容积负荷达到 $9.14 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 。说明在高效流化状态下，流化床内微生物适应了试验废水中的基质，形成了具有活性的厌氧生物群，高效传质厌氧流化床挂膜成功，且启动时间比普通厌氧流化床要短很多。

(2)对载体进行SEM分析得知，厌氧生物主要生长于载体表面孔内，故制备表面多孔的载体可能有利于厌氧生物负载，进而增加反应器内生物量，提高处理废水降解效果。且载体PV-01表面浸渍修饰了拟胞外聚多糖，不仅提高了载体生物亲和性，而且在厌氧流化床启动初期，利于微生物凝聚挂膜，不易被冲刷，从而大大缩短启动时间，提高生物降解效率。

参考文献

- [1] Joung J, Lee H, Choi H, *et al.* Influences of organic loading disturbances on the performance of anaerobic filter process to treat purified terephthalic acid wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(8): 2457-2461.
- [2] 李振峰. PTA工业废水的厌氧生物处理技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [3] 肖鸿. 厌氧-好氧一体化反应器处理高浓度有机废水的实验研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [4] Ye F. Advanced start-up of anaerobic attached film expanded bed reactor by pre-aeration of biofilm carrier [J]. *Bio-resource Technology*, 2005, 96(1): 115-119.
- [5] Encina PAG, Hidalgo MD. Influence of substrate feed patterns on biofilm development in anaerobic fluidized bed reactors (AFBR) [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(7): 2509-2516.

(下转第70页)

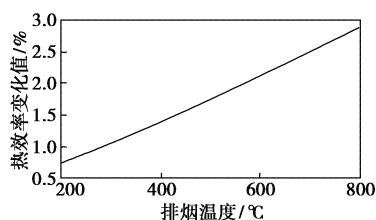


图1 过剩空气系数对热效率的影响

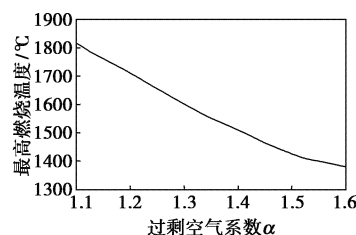


图2 过剩空气系数和最高燃烧温度的关系

(3) 排烟温度每降低 10°C , 可以节省燃料 1% 左右。

采用余热回收装置(主要是空气预热器), 降低烟气热量损失, 可以明显提高加热炉热效率。

1.2 过剩空气系数及其影响

过剩空气系数是影响加热炉热效率的一项重要指标。过剩空气系数太小会造成不完全燃烧, 增加不完全燃烧热损失, 降低热效率; 过剩空气系数太大, 多余的空气在排烟温度下排入大气将带走大量热量, 直接增加排烟热损失而使热效率降低; 另外, 过剩空气系数的大小直接影响烟气阻力的大小。烟气中含氧量增加还会增加炉内构件的氧化, 烟气中过量氧气使炉管表面氧化程度加深, 缩短炉管寿命。并且, 烟气中过多的氧还会增加 SO_2 向 SO_3 转化, 加重低温烟气露点腐蚀等。

过剩空气系数对炉膛燃烧温度也有较大的影响。过剩空气系数过大, 会使加热炉内的燃烧温度降低。燃料燃烧温度越高, 热辐射强度越高, 火焰和高温烟气传给辐射炉管的热量就越多, 由于辐射室内燃烧温度由以上原因而改变, 会改变炉膛的温度场的分布, 影响加热炉内辐射段和对流段传热量的比例。图 2 表示了某种燃料油过剩空气系数和最高燃烧温度的关系。

从图 2 中可以看出, 当空气过剩系数由 1.2 升至 1.6 时, 最高燃烧温度下降约 330°C 。由于炉子辐射室过剩空气系数增大后, 降低了燃烧温度, 使

辐射炉管吸热量下降, 多余热量被带入对流段, 因此增加了对流段的换热强度。一方面使得对流段管壁温度超温, 另一方面必须增加燃料用量才能保持加热炉的恒定热负荷, 因此加热炉的热效率下降。由于炉膛温度场的改变, 加热炉系统排烟温度上升, 热效率下降很快。在实际运行中, 由于操作不当, 使过剩空气系数过高, 对流室介质超温严重, 甚至使某些加热炉根本无法运行。

虽然过剩空气系数 α 减小, 排烟热损失 q_2 可以降低, 但是, 如果过剩空气系数过小, 则会产生缺氧现象, 导致化学不完全燃烧热损失 q_3 和机械不完全燃烧热损失 q_4 增加, 浪费燃料, 同时炉子烟囱冒大量的黑烟, 污染环境。

综上所述, 过剩空气系数对加热炉的热效率有较大影响。在保证燃烧完全的前提下, 使炉子在低而稳定的过剩空气系数下操作是有利的。过剩空气系数过小会造成燃烧不完全而浪费燃料, 过剩空气系数过大, 进入炉膛的空气量大, 炉膛温度下降, 由于烟气与炉管之间的换热系数与二者之间的温差是 4 次方的关系, 所以炉膛温度下降会极大地影响传热效率, 同时也增加了烟气的量, 即增加了同样温度下烟气的排烟损失。此外烟气中的氧气较多, 会使炉管表面氧化加剧, 缩短了炉管的寿命。因此合理选用过剩空气系数并能在实际操作中控制好, 对加热炉非常重要。

(上接第 68 页)

- [6] 王世明, 崔中利, 李顺鹏, 等. UASB 反应器处理 PTA 废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 237-239.
- [7] 叶芬霞, 徐向阳, 俞秀娥, 等. 载体好氧预挂膜处理对厌氧消化反应器启动的影响[J]. 环境科学与技术, 2001, 24(1): 24-28.
- [8] Ostergaard K. Flow phenomena of three-phase fluidization bed[J]. AIChE Symp Ser, 1973, 69(1): 28-39.
- [9] Epstein N. Three-phase fluidization: some knowledge gaps[J]. Can J Chem Eng, 1981, 59(6): 649-657.
- [10] 李欣, 祁佩时, 刘云芝. 厌氧复合床反应器处理制药废水启动研究[J]. 2004, 20(6): 82-85.
- [11] 王进. 高效厌氧技术在印染废水处理中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [12] Hidalgo M D, Garcia-Encina P A. Biofilm development and bed segregation in a methanogenic fluidized bed reactor[J]. Water Research, 2002, 36(12): 3083-3091.
- [13] 金啸. 固定化微生物法处理 PTA 废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(3): 34-37.
- [14] 梅特卡夫和埃迪公司. 废水工程: 处理及回用[M]. 秦裕行, 史忠义, 杨文良, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 461-462. ■