

多孔聚合物载体与活性炭载体用于厌氧流化床处理有机废水的比较

杨平, 方治华, 石炎福(四川大学化工学院, 成都 610065, E-mail: yeping@sc.howeway.com.cn)

摘要:比较了多孔聚合物载体(HP)与颗粒活性炭载体(GAC)厌氧流化床处理合成废水与造纸废水时的性能。研究表明,HP载体反应器处理合成废水时,进料COD容积负荷最大 $65.6\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,COD去除率为84%,沼气容积产气率为 $16.5\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;GAC载体反应器最大进料COD负荷 $63.26\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,COD去除率为74.2%,沼气容积产气率为 $14.5\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。HP载体处理造纸废水,反应器进料COD容积负荷为 $14.5\sim 36.15\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,COD去除率为64.7%~54.5%,沼气产气率为 $1.89\sim 2.7\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;GAC载体进料COD容积负荷为 $9.16\sim 19.06\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,COD去除率为61.0%~52.1%,沼气产气率为 $0.73\sim 2.01\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。微生物固定化效果、废水处理效率及综合经济性HP载体反应器明显优于GAC载体反应器。

关键词:载体;厌氧流化床;固定化微生物;废水处理

中图分类号:X783 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)01-04-0045

Comparison between Porous Polymer Carrier and Activated Carbon Carrier Used for Treating Organic Wastewater in Anaerobic Fluidized bed Reactor

Yang Ping, Fang Zhihua, Shi Yanfu (College of Chemical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China E-mail: yeping@sc.howeway.com.cn)

Abstract:A comparative performance between porous polymer carriers (HP) and granular activated carbon carriers (GAC) in anaerobic fluidized bed reactors was undertaken to evaluate their characters. The results showed that the COD removal and the biogas volume yield rate were 84% and $16.5\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ respectively when HP was used as carrier to treat synthetic wastewater, at the top COD organic load rate of $65.5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, however those were 74.2% and $14.5\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ respectively for GAC carrier at the top load rate of $63.25\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$. The COD removal and biogas volume yield rate were 64.7%~54.5% and $1.89\sim 2.7\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ respectively when HP was used as carriers to treat straw pulping wastewater, at the load rate of $14.5\sim 36.15\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, and those were 61.0%~52.1% and $0.73\sim 2.0\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ respectively for GAC carriers at the load rate $9.16\sim 19.06\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$. The study revealed that the HP carriers reactor is more efficient than the GAC carriers reactor in microbial immobilization and the wastewater treatment.

Key words: carrier; Anaerobic Fluidized bed; immobilized microbial; wastewater treatment

厌氧流化床 (Anaerobic Fluidized bed, AFB) 反应器用于高浓度有机废水处理的优越性已为众多研究者证实^[1]。AFB 中载体的选择受到广泛的关注^[2,3], 研究者们都试图寻求性能优良的新型载体。普遍认为 GAC 是 AFB 反应器中固定化微生物效果较好的载体^[4~6]。一般认为载体应具有良好的亲生物性、化学稳定性, 载体表面粗糙、比表面积大、孔径分布合理、价廉并且密度低, 易于流态化。笔者等已研制筛

选出了一类聚合物多孔高分子载体(HP)^[7~8], 为了验证该载体用于 AFB 反应器处理有机废水的性能, 进一步改进该载体, 本研究用 GAC 和 HP 在 AFB 中作平行实验, 处理人工合成葡萄糖废水和造纸废水, 比较 2 种载体的废水处理

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29676027)

作者简介: 杨平(1964~), 男, 博士, 副教授, 主要从事废水生物处理过程及设备研究。

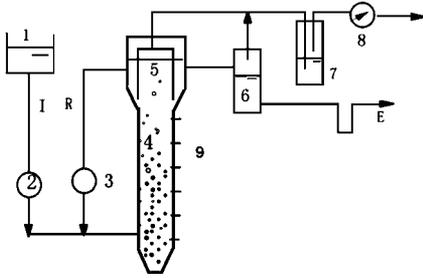
收稿日期: 2000-06-05

理效果及操作性能。

1 材料和方法

1.1 实验系统

实验流程如图 1 所示,2 套平行实验装置完全相同。反应器由有机玻璃管制成,反应区容积 2650 ml,总容积 4010 ml,内径 40 mm,高度 1500 mm,下部设锥形反射式布水器。进料用 DDB-600 型电子蠕动泵,回流用 RDB-12 型蠕动泵,保持反应器床层膨胀率为 25%~35%,气体由 SGL-2 型湿式气体流量计计量。反应器置于恒温室内,采用电加热方式,温度控制为 $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 。



1. 高位水槽 2. 进料泵 3. 回流泵 4. 厌氧流化床反应器
5. 三相分离器 6. 气液分离 7. 水封瓶 8. 气体流量计
9. 取样口 I. 进水 R. 回流 E. 出水

图 1 实验装置及流程图

1.2 实验用废水

人工合成废水:葡萄糖,3000 mg/L;
 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,200 mg/L; KH_2PO_4 ,200 mg/L;
 NH_4Cl ,1000 mg/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,1500 mg/L;
 NaHCO_3 ,2500 mg/L;另加入微量元素 Co^{2+} 、

Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ; COD_{Cr} 浓度变化时,按上述比例配料。硫酸盐法草浆造纸黑液取自某造纸厂,其成分为: COD_{Cr} ,15000~19000 mg/L; BOD_5 ,5000~6500 mg/L;pH,11 左右;硫化物,605~750 mg/L;SS,1535~1600 mg/L;木质素,5000~6500 mg/L;挥发酸,15.9~17.5 mg/L;用自来水稀释至实验所需 COD_{Cr} 浓度。

1.3 分析测定方法

COD_{Cr} 用 HH-1 化学耗氧量测定仪或标准重铬酸钾法测定;pH 用精密酸度计测定,沼气成分用气相色谱法;扫描电镜(KYKY-AMRAY1000B)观察载体及生物颗粒表面及截面形状及生物相;压汞法(Micromeritics Auto Pore 9200 压汞孔率仪)测载体孔结构;用比重瓶法测载体骨架密度,以甲醇作填充剂;载体的表观密度用比重瓶法,以汞作填充剂进行测定。

2 结果与讨论

2.1 载体的物理特性比较

颗粒活性炭载体(GAC)外购;聚合物多孔载体(HP)是由醋酸乙烯酯(VAC)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚、碱解(NaOH)得到的浅黄色至白色的部分水解聚(丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯-甲基丙烯酸甲酯)多孔球载体。HP 共聚物孔结构是由微凝胶球形成和集聚、微凝胶聚集体间的相互联接而形成孔结构,孔隙内致孔剂的提取分 3 个阶段完成。HP 载体具有球形度高、吸水性强、表面粗糙、内部多孔、密度轻等特点。2 种载体物理参数见表 1。

表 1 HP、GAC 载体物理参数

载体	干粒径 / mm	湿粒径 / mm	骨架密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	湿堆积密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	孔容 / $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	大孔分率 / %	湿比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
HP	0.32	0.56	1320	1010	0.301	26	5357
GAC	0.34	0.34	1850	1040	0.203	21	8823

从表 1 可知 HP 载体不同于 GAC 之处为 HP 骨架密度较 GAC 小;HP 具有吸水膨胀性;HP 所具有的大孔($d=0.5 \sim 20 \mu\text{m}$,为厌氧菌直径的 2~5 倍,此时载体内能聚积最大的生物

量^[9])分率大于 GAC。将 HP 与 GAC 各 650 ml 与 400 ml 接种污泥混合后分别装入 2 个反应器,HP 载体反应器约经 40d,GAC 载体反应器约经 50d 完成启动运行后,比较 2 反应器的操

作性能。

2.2 处理人工合成废水的比较

有机物去除效率是最重要的参数之一。从图 2 可知,在整个进料有机容积负荷范围内,HP 载体厌氧流化床 COD 去除有机容积负荷均高于 GAC 载体厌氧流化床。对 HP 载体、GAC 载体 AFB 反应器,实验运行中的最大进料 COD 负荷分别为 $65.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $63.26 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,去除 COD 容积负荷为 $55.1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $45.42 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,有机物去除率分别为 84.0% 和 74.2%。

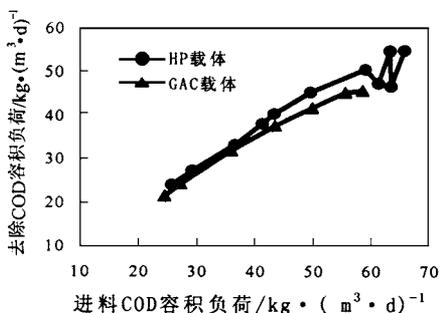


图 2 去除有机容积负荷与进料有机容积负荷的关系

HP、GAC 载体 COD 去除率与进料有机容积负荷关系见图 3。其最大的 COD 去除率分别为 94.9% 和 89.0%，此时的 COD 容积负荷分别为 $25.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 及 $24.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。因此,在相同的条件下,HP 载体反应器去除有机物的能力高于 GAC 载体反应器。

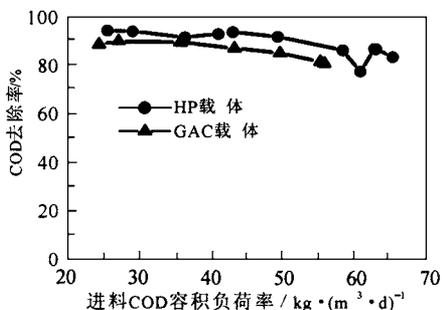


图 3 进料有机负荷对 COD 去除率的影响

从图 4 可以看出,2 种载体的反应器沼气产气率均随容积负荷的增加而增加。HP 载体

反应器 COD 容积负荷由 $25.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增至 $63.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,沼气产气率由 $7.34 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增至 $15.5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;GAC 载体反应器容积负荷由 $24.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增至 $55.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,产气率在 $3.36 \sim 13.2 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 范围内变化。在相同的容积负荷范围内,HP 载体反应器产气率高于 GAC 载体反应器。

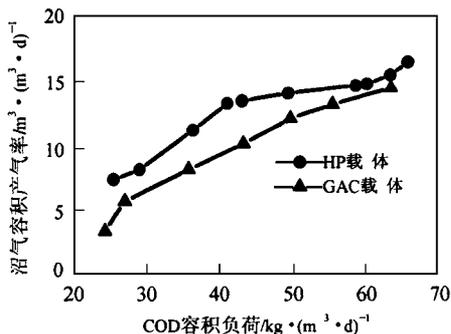


图 4 有机容积负荷与沼气产率的关系

2.3 处理造纸废水性能比较

用装有 HP 载体、GAC 载体的 2 个相同反应器做平行实验处理造纸废水时发现,操作性能与处理合成废水时有类似情况,实验结果分别见图 5、6、7。HP、GAC 载体反应器的 HRT 均为 3~5 h 时,HP 载体反应器进料 COD 容积负荷为 $14.5 \sim 36.15 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,去除有机负荷为 $9.14 \sim 19.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD 去除率为 64.7%~54.5%,沼气产气率为 $1.89 \sim 2.7 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;GAC 载体进料 COD 容积负荷为 $9.16 \sim 19.06 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,去除有机负荷为 $6.14 \sim 9.91 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD 去除率为 61.0%~52.1%,沼气产气率为 $0.73 \sim 2.01 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。其处理效果 HP 载体反应器明显优于 GAC 载体反应器。

对处理 2 种废水时 HP、GAC 载体形成的生物颗粒表面及横截面 SEM 生物相观察发现,2 种载体生物颗粒表面微生物无明显区别,但 HP 载体截面有大量的微生物,其为类似索氏甲烷丝菌(*Methanithrix* sp.),而在 GAC 载体截面仅有极少量的微生物。说明多孔聚合物载体 HP 固定化微生物效果优于 GAC 载体,使

得 AFB 反应器处理废水的效果较好。

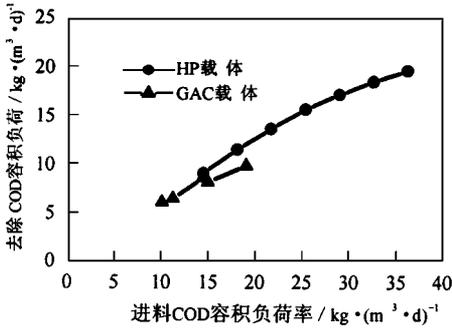


图 5 去除有机容积负荷与进料有机容积负荷的关系

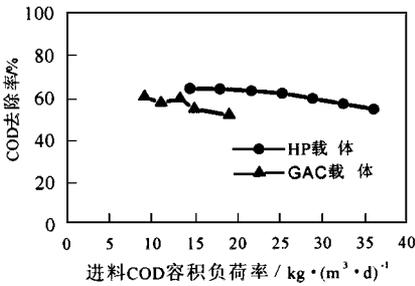


图 6 进料有机负荷对 COD 去除率的影响

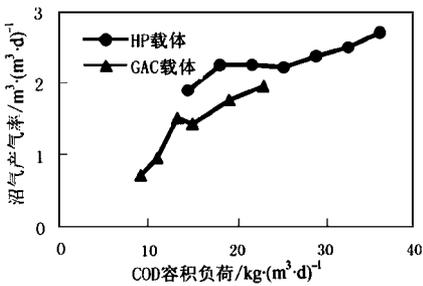


图 7 有机容积负荷与沼气产率的关系

2.4 2 种载体经济效益比较

HP 载体制备简单易行,技术成熟,具有吸水膨胀性,已用于中试装置(AFB 反应器总容积 20 m^3)。按工程项目经济评价方法^[10]进行初步估算。从载体初次投资成本看,目前原料等 HP 载体合成价格约 2.5 万元/t,本实验采用的 GAC 市价约 0.5 万元/t,因 HP 载体的吸水膨胀性,其用量仅为 GAC 的 1/4。则初次装填时,HP 载体比 GAC 多耗费 0.13 万元/ m^3 。从载体

再投资成本看,HP 载体机械强度高,不会生物降解,若不出现严重操作失误不会流失,且再生容易,而 GAC 经 10 个月实验损失 5%,则 10 个月后可需增加投资 0.017 万元/ m^3 。经计算,当反应器连续运行时间超过 8 个月,后,HP 载体总投资成本将超过 GAC 载体。而从能耗指标、产能效益、后处理工序费用等方面分析,HP 载体均优于 GAC 载体。

3 结论

(1) 多孔聚合物载体废水处理效果优于活性炭载体。HP 载体不仅能在表面固定化微生物形成生物膜,而且载体内孔也能固定化微生物,其微生物固定化效果优于活性炭载体。

(2) 从载体投资成本、再投资成本、能耗指标、产能效益、节约后处理工序费用等方面比较,HP 载体综合经济效益高,有实用价值。

参考文献:

- 1 杨平,方治华. 厌氧流化床废水处理技术研究及应用进展. 环境科学进展,1994,2(5):35~44.
- 2 Yee C J et al. Effects of microcarrier pore characteristics on methanogenic Fluidized bed performance. Water Res.,1992,26(8):1119~1125.
- 3 Garcia-Calderon et al. Comparison of three support materials for anaerobic fluidized bed systems. Biotechnol. Lett.,1996,18(6):731~736.
- 4 Fox P et al. A Comparison of expanded bed GAC reactor designs for the treatment of perfactory/inhibitory wastewater. Water Res.,1993,27(5):769~776.
- 5 劳善根,胡宏,张永珍. 活性炭厌氧流化床处理含酚废水的机理. 上海环境科学,1996,15(3):13~29.
- 6 Flora J R V et al. Anaerobic treatment of a simulated high-trength industrial wastewater containing chlorophenols. Water Environ. Res.,1994,66(1):21~31.
- 7 郑邦乾,方治华等. 固定化微生物用聚合物多孔载体的研究. 高分子材料科学与工程,1995,11(5):112~116.
- 8 方治华,柯益华,杨平等. 厌氧流化床反应器微生物固定化载体筛选研究. 环境科学学报,1995,15(4):399~504.
- 9 Wang S, Wang D I C. Dimensions effects in the cell loading of porous carrier. Biotech Bioeng,1989,33:57~68.
- 10 王德仁. 给排水技术经济分析基础讲座之四. 中国给水排水,1987,2(2):49~54.