

气升式内循环生物微胶囊流化床的结构设计及对氯苯酚废水处理

许琦¹, 杨春生¹, 马小剑², 李朝霞¹, 姚成²

(1. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 2240051; 2. 南京工业大学 理学院, 江苏 南京 210009)

摘要:用海藻酸钠/壳聚糖/活性炭制备的微胶囊具有生物半透膜特性和很好的强度;以海藻酸钠/壳聚糖/活性炭微胶囊包裹一株从活性污泥中筛选的对氯苯酚优势降解菌;根据废水处理的要求和流体动力学原理设计了气升式内循环生物流化床的中试设备;实验表明,以制备的微胶囊作为气升式内循环生物微胶囊流化床中载体处理对氯苯酚废水处理最适宜条件:pH=7.0, 温度为30~35℃, 处理120 mg/L的对氯苯酚废水时,微胶囊最佳载体投入量为15%, 通气量为120 L/h。

关键词:生物微胶囊;流化床;对氯苯酚;废水处理

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2009)01-0006-06

早在上个世纪30年代就提出在悬浮床、膨胀床或流化床中,采用将活细胞固定在颗粒载体上的办法来处理废水的设想。流化床在水处理方面具有处理效率高、容积负荷大、抗冲击能力强、设备紧凑、占地少等优点^[1-3]。目前,选用高分子材料作为微生物的载体,将传统活性污泥法和生物膜法相结合,利用半渗透性生物高分子薄膜(海藻酸钠/壳聚糖聚电解质膜)固定活体组织或细胞,并引入化工流态化技术,已在医药、食品和纺织等领域中取得一定的应用^[4-6]。对氯苯酚是一种基础化工原料,用作染料及药品合成的中间体,溶解于水,它在环境中难降解,具有较强的毒性,是国家优先控制的污染物之一。本文针对以微胶囊作为载体的反应器设计了气升式三相流化床,研究了对氯苯酚废水的处理效果,并考虑了底物浓度、载体投量、pH、温度以及通气量对处理效果的影响。

1 生物微胶囊的制备

1.1 生物微胶囊材料的选择

在微胶囊包裹微生物应用时,其制备材料必须具备很好的生物相容性。壳聚糖是由氨基葡萄

糖和N-乙酰氨基葡萄糖两种氨基多糖组成,它可与核心蛋白通过共价键连接成蛋白多糖,形成多孔亲水的凝胶结构,有利于水分及小分子的渗透,并调节细胞生长、分化与胶原形成。壳聚糖在组成和结构上与细胞外基质(extracellular matrix, ECM)具有部分相似性,且生物相容性好^[4]。海藻酸钠存在于褐藻类海洋生物中的线性阴离子天然多糖,由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古罗糖醛酸(G)通过 α -1,4糖苷键聚合而成。海藻酸钠很容易与一些二价阳离子结合形成凝胶,其温和的溶胶凝胶过程、良好的生物相容性使海藻酸钠适于作为包埋药物和微生物的微胶囊^[7]。

1.2 海藻酸钠/壳聚糖/活性炭生物微胶囊制备

制备良好且可控制的生物微胶囊是进行微生物细胞固定化的前提。本实验以海藻酸钠/壳聚糖/活性炭为微胶囊包裹对氯苯酚优势降解生物菌,制备生物微胶囊。

1.2.1 实验材料与仪器

氯化钙、海藻酸钠、冰醋酸均为分析纯;壳聚糖(山东奥康生物科技有限公司,粉状,脱乙酰度为82%~84%,分子量 $3.3 \times 10^5 \sim 4.6 \times 10^5$);粉末活性炭(江苏省溧阳市活性炭有限公司);85-

收稿日期:2008-12-18

基金项目:江苏省环保厅科研资金项目,江苏省教育厅产业化项目资助(2006010)

作者简介:许琦(1965-),男,江苏阜宁人,教授,博士,主要研究方向为化工清洁生产 and 环境工程。

2 型磁力恒速加热搅拌器;BCD-185 型冰箱。生物菌株(对氯苯酚优势降解菌株,取自污水处理厂好氧活性污泥,经富集分离纯化后所得)。

1.2.2 菌体微胶囊颗粒的制备

微胶囊制备方法参照李朝霞^[4]制备 SA-CA-PAC 生物微胶囊法并略加改动。将实验菌种经液体振荡培养后,通过三次离心洗涤,然后将湿菌体与含适量活性炭的 2% 海藻酸钠胶液以 1:50 (菌体湿重 g: 胶体体积 mL) 的比例充分混匀,滴入 30 ℃、4% 的 CaCl_2 溶液中,将形成的凝胶颗粒依次浸入 1.8% 壳聚糖和 0.15% 海藻酸钠溶液中覆膜,然后用 $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠液化内核得到微胶囊。

2 流化床的结构设计

气升式内循环生物流化床处理废水,常以空气作为气相,固相是生物微胶囊球,液相是废水。这是一种典型的好氧反应器,它利用气相气泡的上升浮力,带动微胶囊和液相的上升流动,气流量的大小直接影响流化床中的水力学特性和生物微胶囊球流化状态。在三相分离区的设计上,要将固相分离,并充分考虑废水处理达标时的出水量。

2.1 气升式内循环流化床的结构

气升式内循环生物流化床反应器由反应区和分离区组成。反应区主要由床体,升流管,下导流管和布气布气装置组成。三相分离区主要包括出水口,固液分离区,气液分离区和锥形管等。气升式内循环流化床结构如图 1。

2.2 气升式内循环流化床主要结构参数

2.2.1 反应器高 H 及反应区内径 D

床体的下筒体的高 H 与反应区直径 D 的比值的选择:如 H/D 较大时,氧的传递效率高,液体循环速度较快,可增大稀释能力,抗冲击负荷能力强,一定的通气量下本实用新型气、液、固之间的传质效果较强^[8],从而提高处理效率。其缺点是:由于本实用新型的下筒体较高,使运行管理不方便,结构不稳定,同时,水位较高,需要配备大功率的曝气系统,增加了建筑耗材。如 H/D 较小时,其优缺点正好与前者相反。

2.2.2 反应区降流区截面积 A_d 及升流区截面积 A_r 截面积之比

床体的下筒体的截面积与升流管的截面积的比值 A_d/A_r 直接影响着水力循环以及传质效果^[9],

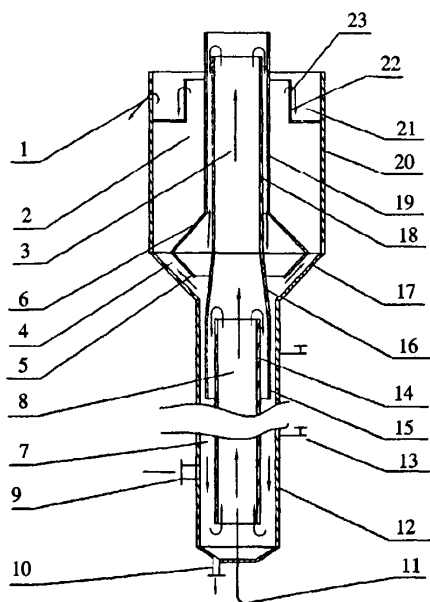


图1 气升式内循环流化床结构图

Fig.1 Structural diagram of air-lift inner circulation fluidized bed

图中:1:出水口;2:固液分离区;3:气流分离区;4:载体回流槽;5:倒锥形管;6:锥形管;7:降流区;8:升流区;9:进水口;10:载体排出口;11:布气布水装置;12:下筒体;13:取样口;14:升流管;15:下导流管;16:倒锥形管;17:倒锥形筒体;18:上导流管;19:隔离管;20:上筒体;21:出水槽;22:内槽壁;23:出水口。

是重要参数。当下筒体的截面积 A_d 确定后,升流管的截面积 A_r 的减小即造成 A_d/A_r 的比值增大,过大的 A_d/A_r 将使本实用新型实施例的氧传质系数减小,且气量稍不稳定就会造成表观气速起伏很大,易造成微胶囊载体的破裂。但 A_d/A_r 太小,液体循环速度下降,循环时间变长,而且气泡逸出液面的机会增加,反应器内的总气含率将略微下降^[10]。

2.2.3 升流管距离反应器底部的距离 d

升流管的下口与床体的下筒体的底端的距离 d 是一个十分重要的参数,如果 d 过小,则流体流动阻力大,易造成微胶囊载体在底部的堵塞和破裂;如果 d 过大,则曝气产生的部份气泡会进入降流区,从而干扰顶部三相分离区的固液分离。

2.2.4 气升式内循环生物流化床中试装置反应区主要参数设计

拟设计进水化学需氧量 $S_o = 1\,800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

$Q = 5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, Q 为废水进水量; 容积负荷 $N_v = 8.0 \text{ kgCOD}(\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 出水 COD 的降解率为 90%, 即出水化学需氧量 $Se = 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 反应器容积计算

$$N_v = 8 \text{ kgCOD}(\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}, Q = 5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1},$$

$$S_o = 1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, S_e = 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V = \frac{Q \times (S_o - S_e) \times 24}{N_v} =$$

$$\frac{5 \times (1800 - 180) \times 10^{-3} \times 24}{8.0} = 24.32 \text{ L}。$$

因此取反应器反应区容积 $V = 25 \text{ L}$ 。其中 S_o 和 S_e 为进出水 COD 浓度, 单位 mg/L 。

(2) 反应器高 H 及反应区内径 D

本次设计的气升式内循环生物流化床 H/D 范围控制在 $4 \sim 15^{[11]}$ 。

设 $H = 1.0 \text{ m}$, 则

$$D = \sqrt{4V/\pi H} = \sqrt{\frac{100 \times 10^{-3}}{3.14 \times 1.0}} = 0.178 \text{ m}$$

反应区内径取 $D = 0.2 \text{ m}$ 。

$H/D = 1.0/0.2 = 5$ 满足 H/D 为 $4 \sim 15$ 。

因此, 反应器的高 $H = 1.0 \text{ m}$, $D = 0.2 \text{ m}$ 。

(3) 降流区 Ad 及升流区 Ar 截面积之比

本次设计的气升式内循环生物流化床 Ad/Ar 值的控制范围为 $1 \sim 4^{[11]}$ 。

设升流管直径为 Dr ,

$$\text{则 } Ar = \frac{\pi}{4} Dr^2, Ad = \frac{\pi}{4} (D^2 - Dr^2)$$

a 设 $Dr = 0.1 \text{ m}$ 则 $Ad/Ar = 3$

b 设 $Dr = 0.12 \text{ m}$ 则 $Ad/Ar = 1.78$

Ad/Ar 满足条件 $1 \sim 4$, 另外考虑到: 满足循环过渡 $V \leq 0.5 \sim 0.6 \text{ m/h}^{[11]}$

$$Q = 5 \text{ L/h}, \left. \begin{array}{l} Dr_1 = 0.1 \text{ m} \\ Dr_2 = 0.12 \text{ m} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$V = Q/A = \begin{cases} V_1 = 0.64 \text{ m/h} \\ V_2 = 0.44 \text{ m/h} \end{cases}$$

故取 $Dr = 0.12 \text{ m}$ 即 $Ad/Ar = 1.78$

(4) 升流管的高度及底部距离反应器底部的距离

升流管距离反应器底部的距离为 d , 本次设计的气升式内循环生物流化床 d 值的参数控制范围设计

为 $0.4 \leq \frac{Ar}{Ab} \leq 0.8$, 其中 $Ab = \pi \times D_r \times d$, $Ar =$

$$\frac{\pi}{4} Dr^2。$$

$$\text{因此, } 0.4 \leq \frac{Ar}{Ab} \leq 0.8 \Rightarrow 0.4 \leq \frac{\pi Dr^2}{4\pi Dr \times d} \leq 0.8$$

$$\Rightarrow 0.0375 \text{ m} \leq d \leq 0.075 \text{ m}$$

故取 $d = 0.05 \text{ m}$ 。

升流管高 H_r 为了有利于反应区内上升流混合的循环流动, 把升流管上端降低 0.05 m , 即升流管上端之比反应区处外壁矮 $\Delta H = 0.05 \text{ m}$, 则上升管 H_r

$$H_r = H - \Delta H - d = 1.0 - 0.05 - 0.05 = 0.90 \text{ m}。$$

故取反应器反应区尺寸:

$$H = 1.0 \text{ m}, D = 0.2 \text{ m}, Dr = 0.12 \text{ m}, H_r = 0.9 \text{ m}, d = 0.05 \text{ m}。$$

3 气升式内循环流化床对对氯苯酚废水的研究

3.1 对氯苯酚废水的制备

实验用对氯苯酚污水, 以对氯苯酚为单一碳源, 丙酮做增溶剂, 对氯苯酚浓度: $60 \sim 180 \text{ mg/L}$, 此废水属难降解废水。

3.2 中试实验装置

气升式内循环流化床废水处理流程见图 2。

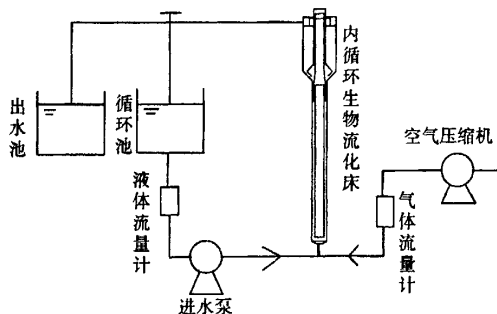


图 2 气升式内循环生物流化床废水处理流程图

Fig.2 Schematic diagram of air-lift inner circulation fluidized bed in wastewater treatment

3.3 检测方法

采用高效液相色谱法测定对氯苯酚, 流动相为 $58:42$ (体积比) 的乙腈和蒸馏水, 流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $20 \mu\text{L}$ 。

3.4 实验方法

将载体投量为 15% 的含菌微胶囊投入到含 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对氯苯酚废水的气升式内循环生物流化床中曝气, 经过 6 d 的活化后, HRT (水力停留时间) 为 3 d , 对氯苯酚的去除率达到 82.7% 。因此以 HRT 为 3 d , 测定 72 h 内对氯苯酚浓度变

化,研究了底物浓度、载体投量、pH、温度以及通气量对处理效果的影响。

3.5 试验结果与讨论

3.5.1 不同对氯苯酚浓度废水的处理结果

本文研究了在不同对氯苯酚废水浓度负荷下,分别为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理效果。其中微胶囊载体投量 15%, pH 为 7.0, 温度 30°C 。结果见图 3 和表 1。可以看出不同对氯苯酚废水的浓度,在降解时间 10~50 h 内是一段快速降解期,50 h 以后对氯苯酚的浓度变化不大。随着对氯苯酚初始浓度的提高,对氯苯酚的降解率有所下降,但变化不大。这是因为对氯苯酚浓度的提高,其对微生物的毒性越大,由于对氯苯酚在微胶囊表面扩散到内部的过程中,形成一个浓度梯度,增强了内部微生物抵抗对氯苯酚的毒性能力,所以降解率有所下降但变化不大。

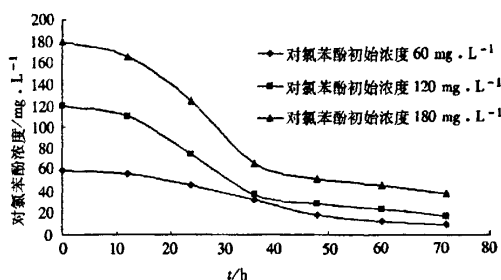


图3 不同对氯苯酚浓度降解过程比较

Fig.3 Degradation of 4-chlorophenol at different kinds of concentration

表1 对氯苯酚降解率比较

Table 1 Compasion of 4-chlorophenol degradation rate

对氯苯酚初始浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	60	120	180
72 h 后对氯苯酚降解率 %	80.2	85.4	78.7

3.5.2 微胶囊载体投量对处理对氯苯酚的影响

不同微胶囊载体投量下,用微胶囊固定化菌降解 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对氯苯酚废水,确定固定化菌降解对氯苯酚的最适宜的载体投量,结果见图 4。

由图 4 可见,微胶囊载体投量越大,对氯苯酚效果越好。当载体投量大于 15% 时,对降解效果影响不大。因此,从节约制备成本上考虑,固定化菌降解对氯苯酚的最适宜载体投量为 15%。

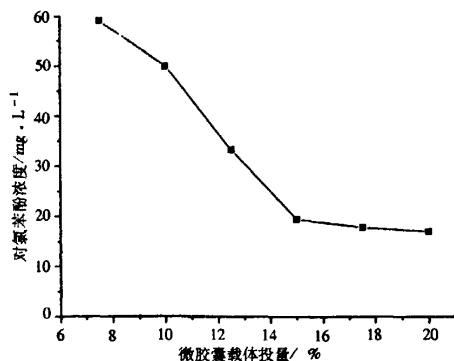


图4 微胶囊载体投量对对氯苯酚降解的影响

Fig.4 Effect of inoculation quantity on removal of 4-chlorophenol

3.5.3 pH 对微胶囊固定化菌处理对氯苯酚的影响

实验研究了 pH 值为 6.0~9.0 时对氯苯酚的降解效果,结果见图 5。其中微胶囊载体投量为 15%,对氯苯酚废水初始浓度 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

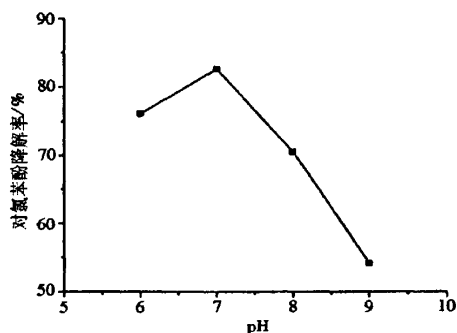


图5 pH 对对氯苯酚降解的影响

Fig.5 Effect of pH on removal of 4-chlorophenol

图 5 表明,在 pH 值为 6.0~8.0 时,降解效果稳定,平均降解率为 76.4%。其中 pH 值为 7.0 时,对氯苯酚降解率达到最大值为 82.6%,随着废水溶液碱性的增加,对氯苯酚降解率明显降低,当 pH 为 9.0 时降解率低于 55%。

3.5.4 温度对微胶囊固定化菌处理对氯苯酚的影响

研究了不同温度下微胶囊固定化菌对对氯苯酚的去除情况,结果见图 6。

从图 6 可以看出温度对对氯苯酚的降解影响比较大,在 10°C 、 40°C 时,其降解率均低于 50%,在 $30\sim35^\circ\text{C}$ 温度范围内,其平均降解率达到

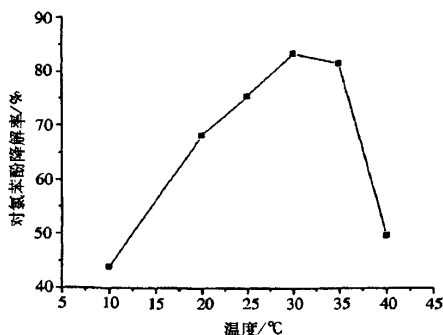


图 6 温度对对氯苯酚降解的影响
Fig. 6 Effect of temperature on removal
of 4-chlorophenol

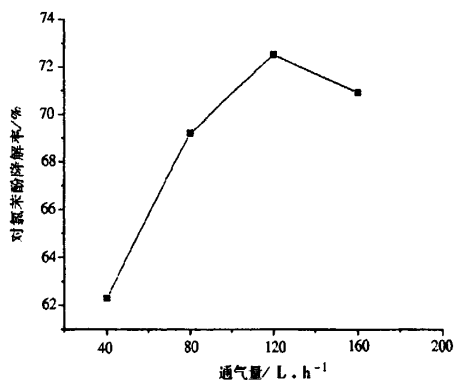


图 7 通气量对对氯苯酚降解的影响
Fig. 7 Effect of gas feed rate on removal
of 4-chlorophenol

81.5%。微生物经过固定化后,处于载体特定的微环境中,最适宜温度可能也随之变化,30~35℃是该微胶囊固定化菌降解对氯苯酚的最适宜温度范围。

3.5.5 通气量对微胶囊固定化菌处理对氯苯酚的影响

研究了不同通气量下对微胶囊固定化菌处理对氯苯酚废水的影响。其中微胶囊载体投量为15%,对氯苯酚初始浓度为120 mg/L,水温21℃。结果见图7。

从图7可以看出当通气量为40~120 L·h⁻¹时,随着通气量的增加,对氯苯酚的降解率不断增加。当通气量为120 L·h⁻¹时,对氯苯酚降解率达到最大。原因可能是因为通气量的不断增加,液体循环速度加快,提高了传质效果,而且水中溶解氧含量的提高,进一步保证了包裹微生物的新陈代谢作用。当通气量达到160 L·h⁻¹时,对氯苯酚降解率略微下降,原因是过大的通气量扰乱了三相分离区的沉淀效果,导致微胶囊在气液分离区随气泡的逸出,降低了反应区微生物的含量。

4 结论

通过以上的讨论,可将新型气升式内循环生物反应器的特点归纳如下:

(1) 应用海藻酸钠/壳聚糖/活性炭制备半渗透性微胶囊对于小分子物质具有一定通透性,同时有一定的机械强度,满足包覆生物菌的作用;

(2) 合理地设计流化床的结构尺寸,利用空气升力作用,能带动液体的自循环,同时能实现固液的自动分离;

(3) 应用菌体微胶囊颗粒生物流化床处理对氯苯酚适宜操作条件为最适宜pH为7.0,最适宜温度为30~35℃,在处理对氯苯酚浓度为120 mg·L⁻¹时,微胶囊的最佳载体投量为15%,最佳通气量为120 L·h⁻¹;

(4) 由于壳聚糖的溶胀性和自降解性,影响微胶囊的使用周期,还需进一步研究。

参考文献:

- [1] 高廷耀,顾国维. 水污染控制工程(下册)[M]. 北京:高等教育出版社,1999:127.
- [2] 室山胜彦. 生物膜附着活性炭粒子を用いた流动层より好氧性水処理操作の解析[J]. 水処理技術,1985,26(3): 149-158.
- [3] 王锴,买文宁,郭成超. 内循环反应器研究进展[J]. 工业水处理,2003,23(12):4-8.
- [4] 刘袖洞,于炜婷,王为. 海藻酸钠和壳聚糖聚电解质微胶囊及其生物医学应用[J]. 化学进展,2008,20(1):126-139.
- [5] 田云,卢向阳,何小解,等. 微胶囊制备技术及其应用研究[J]. 科学技术与工程,2005,5(1):44.
- [6] 王双华,张恒,段成金,等. 微胶囊制备技术及其应用[J]. 材料导报,2006,20(7):376-379.

- [7] 李莹,靳烨,黄少磊,等.微胶囊技术的应用及其常用壁材[J].农产品加工,2008,1:65-68.
- [8] Russell A B, Thomas C R, Lilly M D. The influence of vessel height and top-section size on the hydrodynamic characteristics of airlift fermentors[J]. Biotech & Bioeng,1994,43:69-76.
- [9] Weiland P. Influence of draft tube diameter on operation behavior of airlift loop reactors[J]. Germany Chem Eng,1984,7:373-385.
- [10] Chisti M Y, Halard B, Moo-Young M. Liquid circulation in airlift reactors[J]. Chem Eng Sci,1988,43(3):451-457.
- [11] 施汉昌,贾立敏.内循环三相好氧流化床的设备化技术[R].北京:清华大学环境科学与工程系,2000.

The Physical Design of the Air-lift Inner Circulation Biomicrocapsules Fluidized Bed and its Application in the 4-chlorophenol Wastewater Treatment

XU Qi¹, YANG Chun-sheng¹, MA Xiao-jian², LI Zhao-xia¹, YAO Cheng²

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)
(2. Nanjing Technology University, Science University, Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: The microcapsule prepared by alginate-chitosan-powder active-carbon (SA-CA-PAC) had good behavior in semipermeability and membrane strength; A kind of target bacteria which had high performance in degrading 4-chlorophenol was encapsulated in the SA-CA-PAC microcapsule; The fluidized bed on pilot scale was designed in term of request of wastewater treatment and the principle of hydrokinetics; The result showed the optimal conditions of degrading 4-chlorophenol in the air-lift inner circulation fluidized bed with the biomicrocapsules as the biological carrier was pH 7, temperature 30~35 °C, and the optimal volume of carrier and gas feed rate at the 4-chlorophenol concentration of 120 mg·L⁻¹ were 15% and 120 L·h⁻¹.

Keywords: biomicrocapsules; fluidized bed; 4-chlorophenol; wastewater treatment

(责任编辑:范大和;校对:张英健)

启 事

本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)》、“中国期刊网”、“万方数据——数字化期刊群”和《中国科技期刊数据库》,作者著作权使用费在本刊稿酬中一并给付(另有约定者除外)。对此不同意者,请在来稿时说明。