造粒流化床颗粒污泥对溶解性有机物的吸附机理研究

李 侃 王晓昌 王 振 李金容 李佳育
(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘 要 造粒流化床对污染物的去除是由混凝沉淀和物理吸附协同作用完成的, 然而对于溶解性污染物, 混凝沉淀的效果不明显, 根据作者的实验分析, 物理吸附在溶解性污染的去除中发挥了重要的作用。作者利用静态实验的方法对流化床颗粒对葡萄糖的吸附和扩散传质过程进行了分析, 并采用 Langmuir方程、Freudlich方程和 Weber-Morris颗粒扩散模型对实验数据进行了拟合。结果表明, 颗粒对葡萄糖的吸附等温过程与 Langmuir方程有很好的吻合性; 颗粒对葡萄糖的吸附速度与颗粒内部的扩散过程有很好的相关性。

关键词 烧杯实验 解吸附 吸附等温线 Weber-Morris模型

中图分类号 X703. 1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)11-2067-05

Mechanism of granule absorption for dissolved organic matters in fluidized-pellet-bed reactor

Li Kan Wang Xiaochang Wang Zhen Li Jinrong Li Jiayu
(College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract Pollutant removal is achieved by the combined effect of coagulation-sedimentation and granule absorption in the fluidized-pellet-bed reactor (FPB). Granule absorption, instead of coagulation-sedimentation, plays an improtant role in removal of dissolved organic pollutants according to the experimental results. Static absorption experiment is implemented to analyze the granule absorption for glucose and mass transfer process inside the granule. Langmuir formulation and Freudlich formulation are used to simulate the isothermal absorption process, and Weber-Morris model is used to simulate the mass transfer process. As the results, the granule isothermal absorption process can meet the Langmuir formulation very well and the adsorption velocity is related to the diffusion process closely.

Key words jar test; desorption; equilibrium; Weber-Morris model

污泥颗粒化是备受关注的污水处理技术, 代表了污水处理技术发展的一个重要方向。目前以UASB为代表的反应器中培养出的厌氧颗粒污泥[1~4]和利用 SBR 等反应器培养出的好氧颗粒污泥[5~9], 存在的主要问题是颗粒污泥的形成及其稳定性受污水水质和操作条件的影响较大。近年来, 造粒流化床在水处理中得到开发应用, 并且对造粒流化床的研究引起了国内外水处理界的关注。在造粒流化床中, 固体颗粒不是预先装载的, 而是进水基质在混凝剂(包括 PAC和 PAM)和适宜的搅拌条件下生成的团粒[10]。造粒流化床能在十几分钟至半个小时的水力停留时间内同时完成水中悬浮物的造粒和固液分离, 在高浊度水处理[11]、高浊度高色度废水[12]、冲灰废水[13]和活性污泥悬浮液[14]等高浓度高悬浊度液的固液分离中显示出明显优势。因此, 造粒流化床技术是强化水处理的一个非常有前景的一项技术。但是, 造粒流化床中污染物的去除机理仍然不明确。

本研究中, 在流化床的人工配水条件下, 通过烧杯实验研究造粒流化床的混凝效果, 并对造粒流化床中获得溶解性葡萄糖形成的颗粒开展对葡萄糖物理吸附的研究, 证实了颗粒对溶解性有机物的去除的物理吸附作用。在此基础上, 本研究中进一步探索了溶解性葡萄糖颗粒对葡萄糖溶液的吸附平衡与

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50778148)
收稿日期: 2008-11-11; 修订日期: 2009-03-17
作者简介: 李侃(1983~), 女, 博士研究生, 主要从事污水处理技术与回用研究工作。E-mail: likan19830612@hotmail.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

扩散传质过程,并为揭示造粒流化床中溶解性基质形成颗粒的物理吸附机理提供依据。

1 材料和方法

1.1 烧杯实验

烧杯实验所用设备为 1 L烧杯与 ZR3-6六联搅拌器。1 L 人工配水 200 r/min搅拌 3 min,然后 80 r/min搅拌 15 min,静置沉淀 30 min,取上清液测定,每个样测定 3次取平均值。其中,人工配水为葡萄糖 155 mg/L,高岭土 200 mg/L, KH_2PO_4 44 mg/L和 NH_4Cl 115 mg/L, PAC与 PAM 投加量为:先加入 20 mg/L的 PAC以 200 r/min的转速搅拌 1 min后,再投入 2 mg/L的 PAM。烧杯实验后取其上清液进行测定,其相对原水的去除部分称之为混凝可沉淀部分。上清液经过 0.45 μm 滤膜过滤后,其进一步去除的部分称之为可混凝但不可沉淀部分,其余则称之为不可混凝部分。COD、氨氮和总磷的检测方法分别采用重铬酸钾法、纳氏试剂法以及钼锑抗分光光度法。

1.2 溶解性葡萄糖形成颗粒的制备

本研究中的造粒流化床反应器柱内尺寸 5 cm,柱高 150 cm,如图 1所示。进水基质与烧杯实验相同。20 mg/L的 PAC与进水完全混合搅拌后,再进入到流化床柱内;2 mg/L的 PAM (分子质量 5×10^6)直接进入到流化床柱内。进水流速为 0.212 L/min,回流比 1∶1,水力停留时间为 6.9 min,上升流速约 4 mm/s。设备运行 24 h后,取出的成熟颗粒为吸附实验用的颗粒。

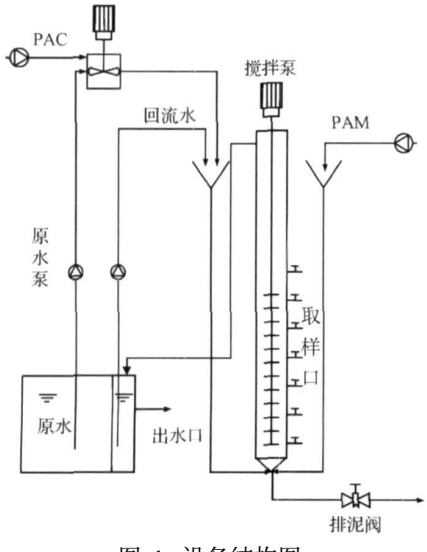


图 1 设备结构图

Fig. 1 Diagram of fluidized pellet bed reactor

1.3 吸附实验

从造粒流化床中取出 150 mL溶解性葡萄糖形成的成熟颗粒,放入 180 mL吸附柱内。将容量为 1 L,初始浓度范围为 750~2 000 mg/L的葡萄糖溶液,利用蠕动泵压入到放有颗粒的吸附柱内;吸附柱内的颗粒对吸附质进行吸附后,溶液再回流到装有葡萄糖溶液的烧杯中,吸附时间为 3 h,如图 2所示。取样频率为前 0.5 h每 2 min取 50 mL的葡萄糖溶液,第 0.5~3 h每 15 min取 50 mL的葡萄糖溶液并同时进行 3个平行样的检测。葡萄糖溶液浓度采用国家环保总局发布的水质化学需氧量的测定——快速消解分光光度法进行测定[15]。流化床形成的成熟颗粒对葡萄糖的吸附量 q_t(mg/g)根据质量守恒,按式(1)计算:

$$q_t=\frac{C_{i-1}V_{i-1}-0.05\times C_i-C_iV_i}{w} \quad (1)$$

式中,C_{i-1}为前一次葡萄糖溶液的浓度(mg/L);V_{i-1}为前一次葡萄糖溶液的体积(L);C_i为本次葡萄糖溶液的浓度(mg/L);V_i为本次葡萄糖溶液的体积(L);w为流化床中成熟颗粒的干泥重(g)。

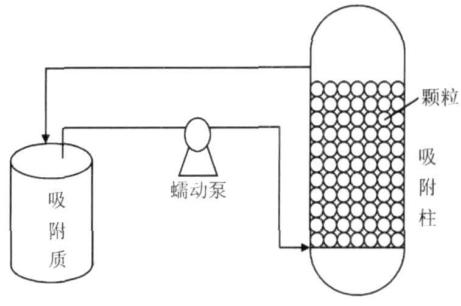


图 2 吸附实验的操作设备

Fig. 2 A specially designed device for adsorption experiment

2 结果与讨论

2.1 烧杯实验结果

烧杯实验整理数据所得结果如表 1所示。

表 1 烧杯实验结果

Table 1 Jar test result (mg/L)

项 目	COD	氨氮	总磷
原 水	300.0	30.0	10.0
混凝可沉淀	40.2	1.6	0.2
混凝不可沉淀	9.0	1.0	0.3
不可混凝	207.5	27.3	8.4

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由表 1可知, 仅靠混凝作用, 对于污水中的 COD总去除率只能达到 20%左右, 其中大部分为混凝可沉淀部分。氨氮和磷很难通过单纯的混凝实验来去除, 其去除率仅仅只有 8.6%和 5.4%。这就说明流化床人工配水中大部分基质为溶解性物质, 仅通过混凝沉淀的方法并不能达到理想效果。

2.2 溶解性葡萄糖颗粒解吸前后的表征形态

为了判断溶解性葡萄糖形成颗粒能否解吸附, 从造粒流化床中取出溶解性葡萄糖形成的颗粒进行解吸过程操作: 只有纯水通过装满颗粒的吸附柱。取出解吸前后的颗粒进行 SEM 分析。

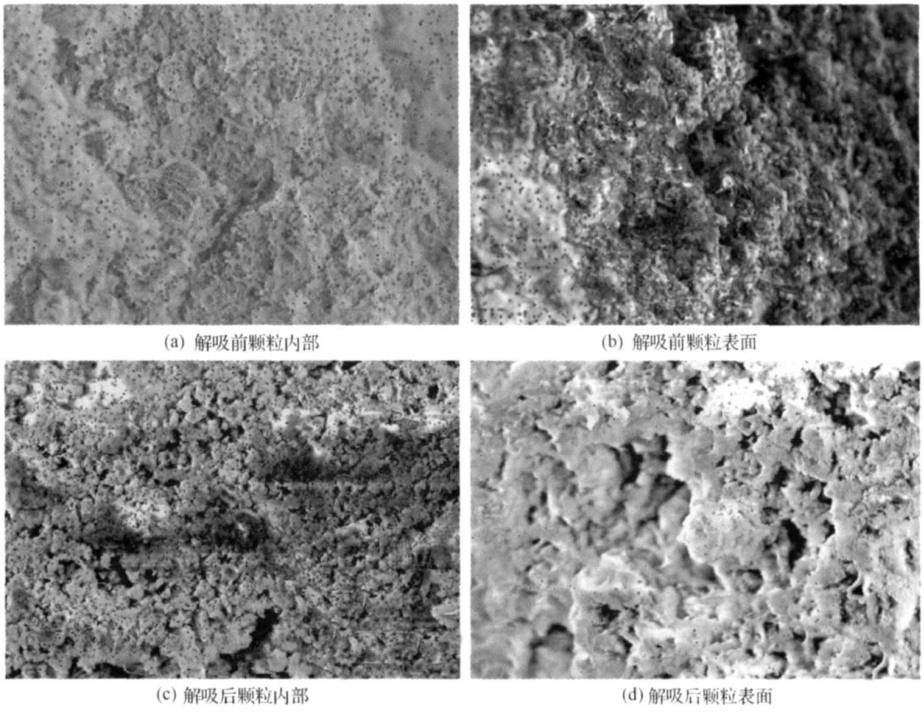


图 3　解吸前后溶解性葡萄糖颗粒中的分子分布

Fig. 3　Element distribution in glucose granules before and after washing

图 3分别是解吸前后的 SEM 与能谱合成后的照片, 其中, 黑点即为能谱图上被吸附的碳元素和磷元素。在解吸实验前碳元素和磷元素均匀分布在颗粒内部和颗粒边界层; 解吸实验后, 颗粒内部没有改变, 但是颗粒边界层的碳元素和磷元素却消失了。这表明溶解性葡萄糖的吸附过程是可逆的。溶解性葡萄糖中形成的颗粒中, 特别是在边界层被吸附的碳和磷是能够解吸的。因此, 物理吸附在流化床中对溶解性有机物的去除起到非常重要的作用。

2.3 吸附等温模型

常用的吸附等温方程式为 Langmuir方程式和 Freudlich方程式, 如式 (2)和式 (3)所示。

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式 (2)中, q_m为最大单分子层吸附量 (mg/g); K_a为吸附平衡常数 (L/mg)。q_m 和 K_a可以由 $1/q_e \sim 1/C_e$图的拟合直线方程得到。式 (3)中, 系数 n 和 K_F 可以由 $\ln q_e \sim \ln C_e$图的拟合直线方程得到。

吸附质葡萄糖的初始浓度范围为 750 ~ 2 000 mg/L, 分别采用吸附等温模型 Langmuir模型和 Freudlich模型进行拟合, 如表 2所示。

从表 2可以看出, Langmuir吸附等温方程都能够很好地描述造粒流化床中溶解性葡萄糖形成的颗粒对葡萄糖的等温吸附过程。且颗粒的最大单层分子吸附量为 81.3 mg/g。

表 2　葡萄糖的吸附等温常数

Table 2　Adsorption isotherm parameters of glucose

r^2	Langmuir常数		r^2	Freudlich常数	
	q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)		K_F	n
0.9104	81.3	0.000309	0.8785	0.33	1.27

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.4 颗粒扩散模型

目前,常用的颗粒扩散模型有 Weber-Morris模型[16]。

Weber-Morris模型是从 Fick第二定律演变来的单限制因素模型,模型假设如下:

(1)颗粒外部传质阻碍只有在扩散过程最开始非常短的时间内有影响;

(2)溶质扩散方向为线性方向;

(3)在吸附剂内部孔径中进行粒扩散是稳定的不会随着时间的改变而改变。

许多研究表明,由于吸附质低浓度、搅拌不均匀,吸附剂的小尺寸导致边界层膜扩散作为速度控制步骤;然而吸附质高浓度、搅拌均匀,吸附剂的大尺寸时,颗粒内部的粒扩散成为速度控制步骤[17]。同时,还有一种情况是在许多体系中边界层扩散(外部传质)作为吸附过程最开始时的速度控制步骤,随着时间的推移,当吸附剂表面逐渐被吸附质填满时,颗粒内部的粒扩散成为速度控制步骤[18]。

方程式如下:

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \qquad (4)$$

式中,K_i是内部扩散速度常数 (mg/g· $h^{0.5}$);C为一无量纲常数。

造粒流化床中由溶解性葡萄糖基质形成的颗粒能够较快达到吸附平衡时间[19],即吸附速度较快,而 Weber-Morris模型能够解释出溶解性葡萄糖颗粒能够快速吸附的原因。用 Weber-Morris模型拟合出葡萄糖不同速率的吸附阶段,如图 4所示。

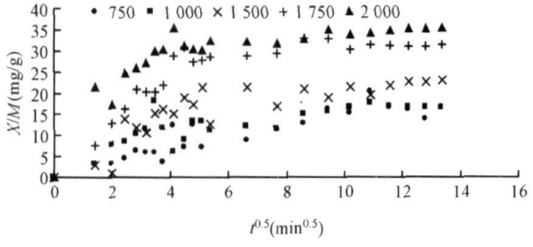


图 4 不同初始浓度时 $t^{0.5}$与 X/M 关系

Fig. 4 Relationship between $t^{0.5}$ and X/M at different intial concentrations

由图 3可知,溶解性葡萄糖颗粒对不同浓度下的葡萄糖的吸附过程包括 2段不同斜率的线段:斜率较大的线段是溶解性葡萄糖颗粒表面边界层的膜扩散阶段,接着是葡萄糖溶质向颗粒结构中的孔隙迁移和扩散,即颗粒孔隙内的粒扩散阶段。图 3还表明在开始的较短一段时间内曲线迅速上升,然后变化趋势趋于平缓。这表明孔隙内吸附位被溶质分子占据以后,剩余吸附质分子就很难再找到吸附位了。因此,造粒流化床中溶解性葡萄糖形成的颗粒对溶解性污染物吸附的速度控制步骤是颗粒内部扩散阶段。

3 结 论

(1)造粒流化床人工配水中大部分基质为溶解性物质,仅通过混凝沉淀的方法并不能达到理想的去除溶解性污染物的效果。

(2)对比解吸实验前后溶解性葡萄糖形成颗粒的 SEM 照片,说明造粒流化床中溶解性葡萄糖形成的颗粒是可解吸的。在颗粒边界层中的碳元素和磷元素能够容易的解吸,因此,造粒流化床中溶解性物质的物理吸附对于溶解性污染物的去除起到非常重要的作用。

(3)造粒流化床中溶解性葡萄糖形成的颗粒对葡萄糖的吸附等温线为 Langmuir模型。溶解性葡萄糖形成的颗粒对葡萄糖的吸附为单分子层吸附,最大单分子层吸附量分别为 81.3 mg/g。

(4)从 Weber-Morris模型说明颗粒内部扩散过程是吸附过程的控制步骤。

参 考 文 献

[1] Hawkes F. R., Donnelly T., Anderson G. K. Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater. Water Research, **1995**, 29(2): 523~533

[2] Yan Y. G., Tay J. H. Characterisation of the granulation process during UASB start-up. Water Research, **1997**, 31(7): 1573~1580

[3] Hulshoff Pol L. W., de Castro Lopes S. I., Lettinga G., *et al*. Anaerobilc sludge granulation. Water Research, **2004**, 38: 1376~1389

[4] Wang J., Kang J. The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granulation sludge from an EGSB reactor. Process Biochemistry, **2005**, 40: 1973~1978

[5] Mishma K., Nakamura M. Self-immobilization of aerobic activated sludge-a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment. Water Science and Technology, **1991**, 23: 981~990

[6] Beun J. J., Hendriks A., van Loosdrecht M. C. M., *et al*. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. Water Research, **1999**, 23: 981~990

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[7] Wang Q., Du G., Chen J., *et al*. Aerobic granular sludge cultivated under the selective pressure as a driving force. Process Biochemistry, **2004**, 39: 557~563

[8] Liu L., Wang Z., Yao J., *et al*. Investigation on the properties and kinetics of glucose-fed aerobic granular sludge. Enzyme and Microbial Technology, **2005**, 36: 307~311

[9] Li Z. H., Kuba T., Kusuda T. The influence of starvation phase on the properties and the development of aerobic granules. Enzyme and Microbial Technology, **2006**, 38(5): 670~674

[10] 王晓昌. 自我造粒型流化床中颗粒流态的试验测定. 西安建筑科技大学学报, **1999**, 31(2): 194~197

[11] Tambo N., Wang X. C., Matsui Y. Control of coagulation condition for treatment of high-turbidity water by fluidized pellet bed seperation. J. Water SRT-Aqua, **1993**, 42(4): 212~222

[12] Tambo N., Wang X. C. Application of fluidized pellet bed technique in the treatment of highly colored and turbid water. J. Water SRT-Aqua, **1993**, 42(5): 301~309

[13] 王晓昌, 袁宏林, 潭长宏. 造粒型高效固液分离技术用于热电厂废水再生的试验研究. 给水排水, **2001**, 27(8): 39~41

[14] Wang X. C., Jin P. K., Yuan H. L., *et al*. Pilot study of a fluidized-pellet-bed technique for simultaneous solid/liquid seperation and sludge thichening in a sewage treatment plant. Water Science and Technology, **2004**, 49(10): 81~88

[15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4版). 北京: 中国环境科学出版社, **2002**. 211~213

[16] Hameed B. H., El-Khaiary M. I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetics studies. Journal of Hazardous Materials, **2008**, 154(1~3): 237~244

[17] Muthukumar M., Mohan D. Studies on polymer concretes beased on optimized aggregate mix proportion. European Polymer Journal, **2004**, 40(9): 2167~2177

[18] Aharoni C., Sparks D. L. Kinetics of Soil Chemical Reactions——A Theoretical Treatment. In Rates of Soil Chemical Processes. Madison, WI: Soil Science Society of America, **1991**

[19] Wang X. C., Li Z. H. Wang Zhen, *et al*. Effectiveness of fluidied pellet bed for removing soluble contaminants. Environmental Science, **2009**, 21: 13~17

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net