

采用微电极测定溶解氧有效扩散系数的研究

周小红, 施汉昌*, 何苗

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 生物载体内部溶解氧的传质是影响载体同步硝化反硝化性能的重要因素. 介绍了一种以溶解氧微电极作为测试工具, 获得球形生物载体内部溶解氧扩散系数的方法. 采用自制的溶解氧微电极检测沿载体半径方向上的溶解氧分布, 结合扩散-反应方程拟合获得载体内部的溶解氧有效扩散系数. 结果表明, 在载体填充率为 25% 的情况下, 连续流球形载体反应器可实现同步硝化反硝化, 对有机物的去除负荷达到 $5.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 沿载体半径方向里层 1/2 区域范围内溶解氧消耗为零, 载体内能够形成明显的缺氧/厌氧区. 溶解氧分布曲线的拟合结果表明, 载体内部溶解氧有效扩散系数为 $0.0172 \text{ m}^2/\text{d}$, 传质过程以紊动传质为主.

关键词: 球形生物载体; 同步硝化反硝化; 溶解氧; 微电极; 有效扩散系数

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0598-05

Measurement of the Effective Diffusion Coefficient of Dissolved Oxygen by Microelectrodes

ZHOU Xiao-hong, SHI Han-chang, HE Miao

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Mass transfer of oxygen inside biocarrier is a key factor determining the performance of simultaneous nitrification and denitrification. Measurement of the effective diffusion coefficient of dissolved oxygen (DO) in a spherical biocarrier was introduced. Based on a diffusion-reaction model, the effective diffusion coefficient of dissolved oxygen (DO) was calculated by curve-fitting the depth distribution of DO measured by microelectrode. At the filling rate of 25%, simultaneous nitrification and denitrification is achieved in the continuous flow reactor with organic removal loading of $5.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. The effective diffusivity coefficient of DO is calculated to be $0.0172 \text{ m}^2/\text{d}$, which means the turbulence diffusion prevails against the molecular diffusion inside the biocarrier.

Key words: spherical biocarrier; simultaneous nitrification and denitrification; dissolved oxygen; microelectrode; effective diffusion coefficient

生物载体是废水生物处理中被广泛用来固定微生物的材料. 近年来开发了一类具有好氧和缺氧功能分区的生物载体^[1], 在一定条件下, 能够在同一载体内实现同步硝化反硝化, 达到去除水中氮的目的. 其中, 溶解氧在载体内的传质能力决定了载体内好氧区和厌氧缺氧区所占比例, 是影响载体同步硝化反硝化性能的重要因素. 但由于缺乏测试工具, 溶解氧在载体内部的传质和反应是黑箱过程, 从而限制了载体结构的优化.

自上世纪 60 年代, Bungay 等^[2]将溶解氧微电极用于废水处理中生物膜的检测后, 在过去的 30 多年间, 溶解氧微电极成为研究人员解析生物膜内部特性及传质机理的重要工具^[3~7]. 因此, 本实验尝试以微电极作为测试工具, 对球形生物载体内部的溶解氧传质现象进行研究. 研究结果有助于指导球形载体结构优化和操作运行, 具有很高的现实意义.

与生物系统相类似, 通常以有效扩散系数(D_e)来衡量载体内传质速率的大小. 在生物膜系统中, 测

定 D_e 的方法主要有: 双格子扩散系统法^[8,9]、CM/RPCM模型法^[10]、微电极/浓度法^[2, 11, 12]等, 前 2 种方法对球形生物载体这一研究对象并不适用. 而文献中报道的微电极/浓度法多采用非稳态的溶解氧分布曲线来推导有效扩散系数^[2, 11~13], 这对于内部传质速率较快的球形生物载体来说并不适用. 本实验提出了一种测试稳态溶解氧分布曲线推导有效扩散系数的方法, 对各种传质速率的研究对象均适用.

1 材料与方法

1.1 连续流反应器的运行及载体选择

本研究中采用了图 1 所示的连续流反应装置, 反应器由聚丙烯有机玻璃制成, 体积 2.8 L, 底部安置穿孔圆环为曝气环, 在曝气情况下反应器内可保

收稿日期: 2006-03-24; 修订日期: 2006-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478009); 国家重点基础研究发展规划(973)国际合作项目(2005CB724901)

作者简介: 周小红(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境电化学, E-mail: zhoush02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hanchang@mail.tsinghua.edu.cn

持完全混合状态.反应装置在室温($25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$)下运行,保持反应器中溶解氧浓度为 $5\sim 6\text{ mg/L}$.进水采用人工配水,其成分如表1所示,进水中添加硝酸根离子,以促进开始阶段的反硝化过程.每L营养液的成分为:6 g $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;0.3 g FeSO_4 ;0.1 g H_3BO_3 ;6.5 g $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$;0.12 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和1 g 酵母提取物.

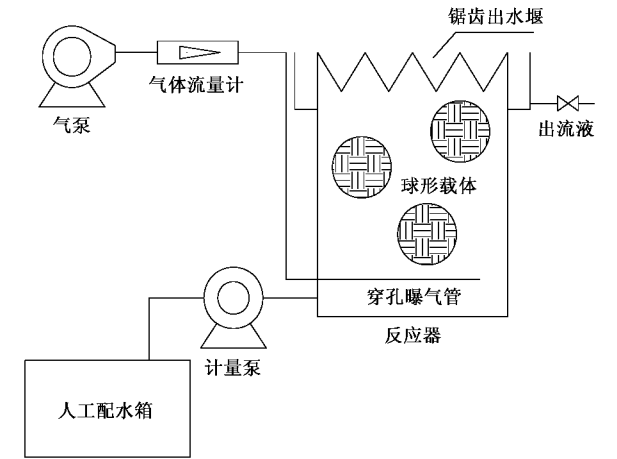


图1 连续流反应装置

Fig.1 Experimental setup of the continuous flow operation

表1 人工配水组成成分

Table 1 Chemical compositions of synthetic wastewater

化学物质	浓度
葡萄糖	937 mg/L (COD 1 000 mg/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132 mg/L ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 28 mg/L)
NH_4NO_3	80 mg/L ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 14 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 14 mg/L)
KH_2PO_4	30 mg/L ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 6.8 mg/L)
Na_2HPO_4	15 mg/L ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 3.3 mg/L)
MgSO_4	60 mg/L
营养液	1 mL/L

研究中选用的球形载体为桑德集团生产的 SNP 型载体,其结构如图2所示,由纤维丝内充物,网格外壳和通心多孔柱体组成,比表面积 $800\text{ m}^2/\text{m}^3$,密度与水接近.为方便微电极的探测,在沿半径方向上插入一些开孔的薄塑料管,薄塑料管直径在 $3\sim 4\text{ mm}$.接种微生物为北京市清河污水处理厂曝气池中浓缩的活性污泥.将载体浸没于接种污泥中,曝气1 d 后排空污泥,连续进出水,进水流量保持在 23 L/d .对应的理论 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 负荷分别 8.21 , 0.35 , $0.12\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$.采用标准方法^[14],连续监测反应器进出水中氨氮、硝氮、亚硝氮和 COD 浓度.并用溶解氧电极(DoB-2000,上海艾旺工贸有限公司)和 pH 电极(CHN060,美国奥立龙)监测反应器中的

溶解氧浓度和进出水 pH 值.

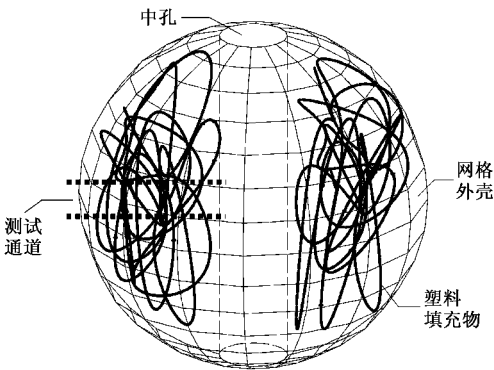


图2 球形载体结构

Fig.2 Structural drawing of the spherical biocarrier

1.2 溶解氧微电极的研制

用于微环境检测的微电极通常做成吸管型,其中吸管型的溶解氧微电极可以分为2大类,即分离式和组合式.鉴于组合式电极的外观直径较大,不适用于深入微电极测试通道中,故本试验中研制的电极分离式.与文献[15]制作分离式溶解氧微电极的方法相似,用微电极拉制仪将 GG17 毛细玻璃管拉制为尖端直径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的吸管型电极毛坯柱,毛坯柱内灌注低熔点合金(熔点 47°C),其成分如下:44.5% Bi, 22.45% Pb, 19.1% In, 8.3% Sn, 5.3% Cd.镀金液主盐选用氯金酸,镀液中金含量为 30 g/L ,电流密度采用 $0.25\text{ A}/\text{dm}^2$,电镀时间 $10\sim 30\text{ min}$,温度为室温(20°C 左右).电极尖端形成镀金层,为溶解氧还原的场所.取1根铜丝插入毛细管中与低熔点合金融合,并作为导线引出,毛细管上端用环氧树脂封口.测试中以 Ag/AgCl/饱和 KCl 电极为参比电极,两极间添加 $0.6\sim 0.8\text{ V}$ 的极化电压,产生极限扩散电流,此电流与溶解氧浓度成正比,用皮安计(PA2000,Unisense,瑞典)记录此电流的变化情况,进一步换算出溶解氧浓度.

1.3 载体内部溶解氧分布曲线的测定

微电极测试装置是连续流反应装置的微型化,微型反应器体积缩小至 1.2 L ,结构与连续流装置相同.为防止测量过程中的电磁干扰,微型反应器及皮安计均放于 $40\text{ cm}\times 60\text{ cm}$,高 60 cm 的屏蔽箱中,皮安计读数由数据采集卡采集并通过连接的电脑显示器显示.测量前,从运行稳定的连续流反应器中取出1个载体,用三脚架固定在微型反应器的某个位置,测试孔垂直向上.在体式显微镜(XTL-20,北京泰克仪器有限公司)的观察下,调节微动平台,使微电极

尖端位于载体与主体溶液的交界面,然后以 1 mm 为调节步长向下移动微电极,Ag/AgCl/饱和 KCl 电极(218 型,上海罗素科技有限公司)固定于主体溶液中的某一位置充当参比电极.测试过程中,微型反应器的运行条件(主体溶液中的溶解氧浓度、基质负荷)模拟了连续流反应器.

1.4 生物载体内部氧传输动力学

对于附着生长的生物膜系统,了解生物膜内的传质和反应过程对于优化生物膜反应器的运行是至关重要的.同普通的生物膜系统不同的是,基质首先要在载体内部传输,而后才能进入到附着在纤维丝上的生物膜内,同时被微生物所降解.假设①载体内的基质传输符合 Fick 第一扩散定律的形式;②主体溶液中没有生物反应发生.基于以上假设,可以用多孔丸模型^[16]来描述载体内的物质传输过程.取一厚度为 dr 的微层进行分析,在稳态下,根据微体积 $4\pi r^2 dr$ 内的质量守恒关系,可以得出以下微元内扩散-反应方程:

$$J_i|_r \cdot 4\pi r^2 - J_i|_{r+dr} \cdot 4\pi(r+dr)^2 + \delta_i \cdot 4\pi r^2 dr = 0$$

(1)

式中, r 为载体半径(m); i 下标代表基质种类; J_i 为基质通量 $[g/(m^2 \cdot s)]$; δ_i 为距离 r 处的基质利用速率 $[g/(m^3 \cdot s)]$.根据 Fick 扩散定律, J_i 可以表述为以下形式:

$$J_i = D_i \frac{dc_i}{dr}$$

(2)

式中, c_i 为基质浓度 (g/m^3) ; D_i 为载体内部基质的有效扩散系数 (m^2/d) ,本研究中假设该值沿载体半径方向上是个常数.对于球形载体的扩散过程,方程(1)可以转化为以下形式:

$$D_i \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_i}{dr} \right) - \delta_i = 0$$

(3)

2 结果与讨论

2.1 溶解氧微电极的标定

根据氧微电极对测定溶液的响应电流值与溶液中溶解氧浓度成正比这一定量关系式,对尖端直径在 15 μm 左右的 2 个批次的微电极进行 3 点标定(氧分压分别是 0%、10.5% 和 21%).为防止电磁干扰及机械振动对微弱电流的影响,标定装置放于屏蔽箱内,整个屏蔽箱置于防震平台(AVT 型,明立精机株式会社,日本)上.

分别测试在曝气及静止状态下溶解氧微电极对不同氧分压标定气体的响应电流大小(图 3),可以

看出,微电极对搅动干扰不灵敏,且对不同的溶解氧分压具有很好的线性响应能力.同时,记录了曝气由混合气体切换到标准空气时测试电极的动态响应情况(图 4).曝气过程中,随着标定液溶解氧浓度的上升,微电极响应电流值逐渐增大,同时由于气泡对电极的冲击,造成微电极附近微环境的饱和,形成许多小峰.停止曝气时,响应趋于稳定.说明微电极具有良好的快速响应能力,时间常数小,且对气泡具有很好的追踪分析能力.与本课题组曾经报道过的 Unisense 公司生产的溶解氧微电极^[17]相比较,性能接近.

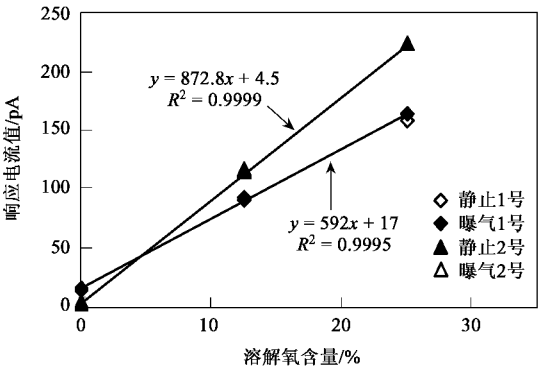


图 3 1 号与 2 号溶解氧微电极标定曲线
Fig.3 Calibration curves of No.1 and No.2 oxygen microelectrodes

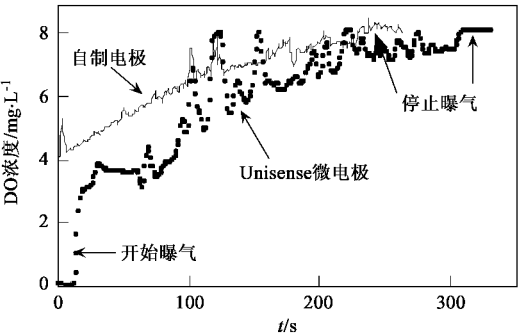


图 4 溶解氧微电极的动态响应曲线及比较
Fig.4 Comparison of dynamic response of oxygen microelectrodes

2.2 连续流反应器的运行效果

经过 2 d 的连续进水,球形载体表面已经生长了一层淡褐色的生物膜絮体.隔一段时间取反应器的进出水进行分析.图 5 是反应器运行达到稳态时对基质的去处效果.反应器进出水 pH 分别为 7.5 ~ 8.0 和 8.0 ~ 8.5.由图 5 可以看出,实验中硝化和反硝化的去除率最高可以达到 75.7% 和 92.5%,而 COD 去除效率最高可到 89.2%.计算得到连续流

反应器平均氨氮、硝氮(以 N 计)和 COD 去除负荷为 0.24 g/(m³·d)、0.32 g/(m³·d)和 5.6 kg/(m³·d). 反应器出水中检测到的亚硝酸盐浓度一直很低.

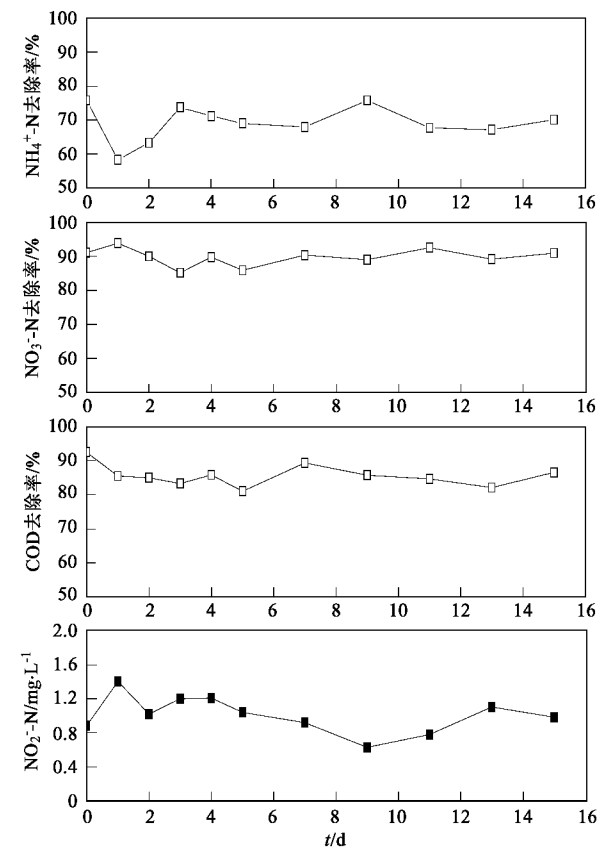


图5 运行达到稳态的连续流反应器处理效果
Fig.5 Performance of the continuous flow reactor at a steady-state

2.3 生物载体内部溶解氧分布情况

图 6 为稳态运行条件下球形载体沿半径方向上的溶解氧分布,其中(0,0)表示球形载体球心,(35,0)为球形载体与主体溶液的交界面,用标准方差表征测量值分布在距离平均值一定范围之内的概率.溶解氧的分布与附着于载体内部的微生物好氧生物活性直接相关,是揭示载体内部生化传质特性的重要依据.载体表面检测到的溶解氧浓度为 5.8 mg/L,但随着有机物及氨氮降解过程中消耗溶解氧,在沿载体半径 23 mm 深度处,溶解氧浓度接近于 0 mg/L.沿载体半径方向上出现明显的好氧和缺氧区的分层结构,使得在一个球体内部实现同时硝化、反硝化成为可能.

2.4 载体内溶解氧扩散系数的计算

通常,Monod 方程被用来描述生物降解反应中溶解氧的消耗速率.为简化方程(3),本文将溶解氧消耗的 Monod 方程简化为一级或零级方程.当用零

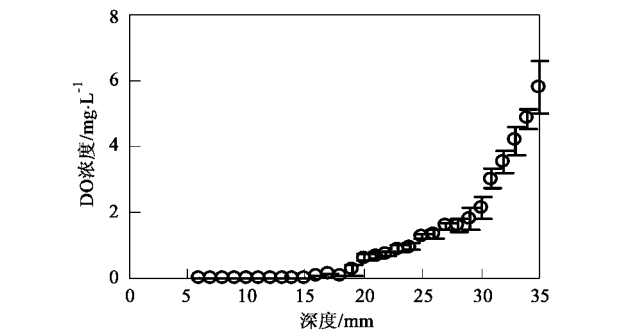


图6 球形载体内部溶解氧分布曲线
Fig.6 Oxygen distribution across the biocarrier radius

级方程来描述溶解氧的消耗速率时发现,模拟出的载体内部溶解氧分布曲线与实际测量曲线之间有很大差别,而用一级方程来描述溶解氧的消耗情况是合适的.此时,方程(3)可以简化为:

$$D_0 \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_0}{dr} \right) - K_0 c_0 = 0 \tag{4}$$

在边界条件为: $r = R, c_0 = c_{OS}; r = r_b, dc_0/dt = 0$ 时,方程(4)的解析解为:

$$\frac{c_0}{c_{OS}} = \frac{R \left[\exp \left(\sqrt{\frac{K_0}{D_0}} (R + r) \right) - \exp \left(\sqrt{\frac{K_0}{D_0}} (R + 2r_b - r) \right) \right]}{r \left[\exp \left(2\sqrt{\frac{K_0}{D_0}} R \right) - \exp \left(2\sqrt{\frac{K_0}{D_0}} r_b \right) \right]} \tag{5}$$

式中, K_0 为一级反应速率常数(d⁻¹); R 为球形载体半径(m); D_0 为溶解氧有效扩散系数(m²/d); r_b 为氧耗尽处的球体半径; c_{OS} 为载体表面的溶解氧浓度.

根据生化反应中电子供体与电子受体之间的计量关系,溶解氧的利用速率可以通过连续流反应器中有机物和氨氮的去处效果来获得.根据连续流反应器的运行效果计算得到,在忽略微生物的同化作用所消耗的溶解氧时,单个载体的平均氧消耗速率(以 COD 计)为 2.014 kg/(m³·d).假设一级反应速率常数 K_0 是不随着载体半径发生变化的常数,且满足以下表达式:

$$K_0 = \delta_0 / \frac{c_{OS}}{2} \tag{6}$$

通过上式计算得到的 K_0 为 694.8 d⁻¹.将 K_0 代入方程式 5 中,通过最小二乘法拟合测量的稳态溶解氧分布曲线,计算得到的 D_0 为 0.017 2 m²/d.与

纯水中溶解氧分子扩散系数 D_{Om} ($D_{Om} = 1.81 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{d}$, 25°C ^[16]) 相比较, 有效扩散系数的大小是分子扩散系数的上百倍. 这说明载体内部物质传输主要是紊动传质, 而非分子扩散. 其原因可能是由于载体本身的多孔结构, 以及中间通孔对传质的影响.

3 结论

(1) 本实验中运行的连续流球形载体反应器在去除有机物的同时, 还能够实现同时硝化反硝化. 平均氨氮、硝氮(以 N 计)和 COD 去除负荷为 $0.24 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, $0.32 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 反应器出水中检测到的亚硝氮浓度一直很低.

(2) 溶解氧微电极是研究载体内部传质和反应的有力工具. 溶解氧微电极的测试结果表明, 载体内部存在好氧-缺氧的分层区域, 为实现同时硝化、反硝化提供了条件. 基于扩散-反应方程, 通过拟合测量的溶解氧分布曲线, 可以获得载体内部的溶解氧扩散系数. 拟合结果表明, 载体内部溶解氧扩散系数为 $0.0172 \text{ m}^2/\text{d}$, 载体内的传质过程以紊动传质为主. 该方法也适用于其他球形研究对象, 如包埋微生物的凝胶颗粒等.

参考文献:

- [1] Menoud P, Wong C H, Robinson H A, *et al.* Simultaneous nitrification and denitrification using SiporaxTM packing [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40**(4-5): 153 ~ 160.
- [2] Bungay H R, Whalen W J, Sanders W M. Microprobe techniques for determining diffusivities and respiration rates in microbial slime systems [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1969, **11**(5): 765 ~ 772.
- [3] Li J, Bishop P L. Monitoring the influence of toxic compounds on microbial denitrifying biofilms processes [J]. *Water Science and Technology*, 2003, **47**(5): 211 ~ 216.
- [4] Bishop P L, Yu T. A microelectrode study of redox potential change in biofilms [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **39**(7): 179 ~ 185.
- [5] De Beer D, Schramm A, Santegeods C M, *et al.* A nitrite microsensor for profiling environmental biofilms [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, **63**(3): 973 ~ 977.
- [6] Satoh H, Ono H, Rulin B, *et al.* Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors [J]. *Water Research*, 2004, **38**(6): 1633 ~ 1641.
- [7] Li B K, Bishop P L. Micro-profiles of activated sludge floc determined using microelectrodes [J]. *Water Research*, 2004, **38**(5): 1248 ~ 1258.
- [8] Brito A G, Melo L F. Mass transfer coefficients within anaerobic biofilms: effects of external liquid velocity [J]. *Water Research*, 1999, **33**(17): 3673 ~ 3678.
- [9] Garcia Lopez L A, Veiga M C, Nogueira R, *et al.* A technology using a membrane flow cell to determine average mass transfer coefficients and tortuosity factors in biofilms [J]. *Water Science and Technology*, 2003, **47**(5): 61 ~ 67.
- [10] Zhang T C, Bishop P L. Evaluation of tortuosity factors and effective diffusivities in biofilms [J]. *Water Research*, 1994, **28**(11): 2278 ~ 2287.
- [11] Fu Y C, Zhang T C, Bishop P L. Determination of effective oxygen diffusivity in biofilms grown in a completely mixed bioreactor [J]. *Water Science and Technology*, 1994, **29**(10/11): 455 ~ 462.
- [12] Whalen W J, Bungay H R, Sanders W M. Microelectrode determination of oxygen profiles in microbial slime systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 1969, **3**(12): 1297 ~ 1298.
- [13] Zhou Q, Bishop P L. Determination of oxygen profiles and diffusivity in encapsulated biomass KCARRAGEENAN gel beads [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(1): 271 ~ 277.
- [14] 国家环保总局编. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 环境科学出版社, 2002. 211 ~ 284.
- [15] Yu T. Stratification of microbial processes and redox potential changes in biofilms [D]. America: University of Cincinnati, 2000. 88 ~ 101.
- [16] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2000. 59 ~ 69.
- [17] 吴盈禧, 蔡强, 周小红, 等. 基于溶解氧微电极的动态膜特性的在线研究方法 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 113 ~ 117.