

生物膜厚度对流化床反应器性能影响分析*

周 平

王世和

(清华大学环境工程系,北京 100084) (东南大学环境工程系,南京 210018)

摘要 建立了生物流化床反应器的数学模型,并通过大量试验验证了该模型的可靠性,进而分析了生物膜不同厚度的情况下有机物在其中的分布以及生物膜厚度($\delta=30-400\mu\text{m}$)对生物浓度、效率因子、出水有机物浓度和有机物降解速率的影响。研究结果表明,本试验条件下当进水 COD = 530mg/L 时,单位体积生物膜对有机物的最大降解速率为 0.52kg COD/(L·d),最佳膜厚为 180 μm 左右。

关键词 生物流化床反应器,效率因子,废水处理,生物膜厚,数学模型。

生物流化床反应器 (Fluidised Bed Bio-Reactor,简称 FBBR) 应用固体颗粒流态化原理,以砂、焦炭、活性炭等材料作为载体,废水由下向上流动使生物膜在载体上附着生长。由于该工艺具有有机物负荷大,处理效率高,占地少等优点,近 20 年来得到了广泛的关注和研究^[1-3],并取得了许多重大的进展。但目前的研究中关于生物膜厚对反应器影响分析并不多见,本文将通过 FBBR 中苯酚降解过程的分析对这一问题作进一步探讨。

1 理论分析

FBBR 的主体由许多覆盖着生物膜的载体粒子组成,废水中的有机物被生物膜所降解。单

中经常如此),根据有关的假设和简化^[2],单个生物载体粒子降解有机物的连续方程为:

$$D\left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc}{dr}\right) = \rho K c \quad (1)$$

式中, D : 有机物在生物膜中的扩散系数(L^2T^{-1})

ρ : 生物膜干密度(ML^{-3})

c : 生物膜内有机物浓度(ML^{-3})

K : 有机物降解的本征反应速率常数($\text{L}^3\text{M}^{-1}\text{T}^{-1}$)

式(1)的边界条件为: $r = r_p$ 时 $c = c_b$ (1a)

$$r = r_m \text{ 时 } \frac{dc}{dr} = 0 \quad (1b)$$

由式(1)可解得生物膜内的有机物浓度分布为:

$$c = \frac{c_b r_p}{r} \cdot$$

$$\frac{\varphi_1 \text{ch}(\varphi_1 - r \sqrt{\rho K/D}) + \text{sh}(r \sqrt{\rho K/D} - \varphi_1)}{\varphi_1 \text{ch} \varphi_3 + \text{sh} \varphi_3} \quad (2)$$

式中, c_b : 液相主体中有机物浓度(ML^{-3}), r_p : 生物载体半径(L), r_m : 惰性载体半径(L), φ_1 :

$$r_m \sqrt{\rho K/D} (-), \varphi_3: (r_p - r_m) \sqrt{\rho K/D}$$

由式(2)可见,对于作为非均相反应器的生物膜反应器来说,由于传质阻力的存在,生物膜内有机物浓度小于液相主体中有机物浓度,即 c

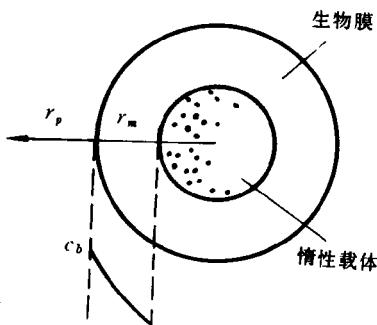


图 1 生物载体示意图

一个生物载体的示意简图见图 1。若有机物降解的本征反应速率为一级反应(在废水生物处理过程

* 国家自然科学基金资助项目

1993年5月16日收到修改稿

$< c_b$ 。若无传质阻力,单位体积反应器对有机物的降解速率 R 为: $R = Kc_b X$ (3) 式中 X 为单位体积反应器中的生物量即生物浓度 (ML^{-3})。若考虑传质阻力,式(3)可改写为:

$$R = \eta K c_b X = \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

η 称为效率因子,其意义为实际反应速率与无传质阻力时反应速率之比,经推导和简化可得:

$$\eta = \frac{\lambda^3 - 1}{3\lambda^3} \cdot \frac{1}{\varphi^2}$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left\{ \frac{(\lambda - 1)3\lambda^2}{\lambda^3 - 1} \varphi ch \left[\frac{3\lambda^2(\lambda - 1)}{\lambda^3 - 1} \varphi \right] \right. \\ & \cdot \left\{ \frac{3\lambda^2}{\lambda^3 - 1} \varphi ch \left[\frac{3\lambda^2(\lambda - 1)}{\lambda^3 - 1} \varphi \right] + sh \left[\frac{3\lambda^2(\lambda - 1)}{\lambda^3 - 1} \varphi \right] \right. \\ & - sh \left[\frac{3\lambda^2(\lambda - 1)}{\lambda^3 - 1} \varphi \right] + \frac{9\lambda^5}{(\lambda^3 - 1)^2} \varphi^2 \\ & \left. - \frac{3\lambda^2}{\lambda^3 - 1} \varphi ch \left[\frac{3\lambda^2(\lambda - 1)}{\lambda^3 - 1} \varphi \right] + sh \left[\frac{3\lambda^2(\lambda - 1)}{\lambda^3 - 1} \varphi \right] \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

式中, $\lambda: r_p/r_m$ (—), $\varphi: [\frac{4}{3}\pi(r_p^3 - r_m^3)/4\pi r_p^2] \cdot \sqrt{\rho K/D}$ (—)

η 与 φ 的关系见图 2。由图可见当定义 φ 的特征长度为生物膜体积与生物膜外表面积之比

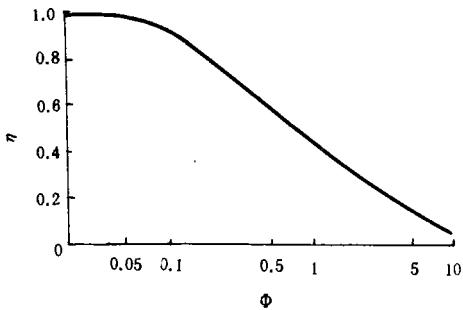


图 2 η - φ 关系图

时,不同的 λ 下所有的 η - φ 合为一根曲线,这意味着 η 仅与 φ 有关。对于一定的体系来说,入流废水的性质一定(亦即 ρ, K, D 一定), η 仅由所选用的载体大小和生物膜厚决定,而与废水的有机物浓度无关。

当假定反应器流态为推流,且生物浓度 X 与膜厚 δ 沿反应器高度不变时由式(4)积分得:

$$c_{eff} = c_{inf} \exp(-K\eta X\theta) \quad (6)$$

式中, c_{eff} 、 c_{inf} : 出、进水有机物浓度 (ML^{-3})

θ : 水力停留时间 (T)

一般认为 FBBR 的主要优点之一就是由于具有较高的生物浓度而大大减小了反应器体积,故有必要分析一下 FBBR 中生物浓度的表达式。

假定床层空隙率为 ε , 则

$$\varepsilon = \frac{V_{反} - \tilde{N}V_p V_{反}}{V_{反}} = 1 - \tilde{N}V_p \quad (7)$$

$$\therefore \tilde{N} = (1 - \varepsilon)/V_p = (1 - \varepsilon)/\frac{4}{3}\pi r_p^3 \quad (8)$$

式中, $V_{反}$: 反应器体积 (L^3)

V_p : 单个生物载体体积 (L^3)

\tilde{N} : 单位体积反应器中的载体数 (L^{-3})

$$\text{而 } X = \tilde{N} \frac{4}{3}\pi(r_p^3 - r_m^3)\rho \quad (9)$$

将式(8)代入式(9)可得:

$$X = \rho(1 - \varepsilon)[1 - (\frac{r_m}{r_p})^3] \quad (10)$$

2 试验设计

本试验采用三相生物流化床反应器,试验装置如图 3 所示。流化床反应器内径 5.5cm,有效

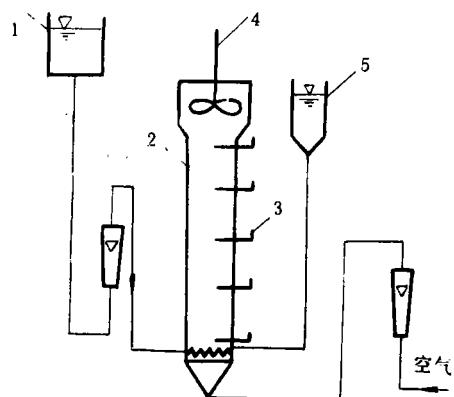


图 3 试验装置流程

高度 1.0m。废水由人工配制,按 COD : N : P = 100 : 5 : 1 的比例分别投加苯酚、 $(NH_4)_2SO_4$ 和 Na_2HPO_4 ,微生物所需的其它微量元素可认为由自来水及以上 3 种试剂的杂质提供,不另投加。试验条件如下:温度 21—30℃,压力 1atm,供气量 80L/h。为简单起见,在充分供氧的情况下未考虑供气量对反应器的影响。试验中床高不变。

主要测试项目包括 COD、苯酚浓度、生物浓度和生物膜厚。

COD 由重铬酸钾法测定。

苯酚浓度由 4-氨基安替比林法测定。

生物浓度及生物膜厚的测定方法：

(1) 取体积为 V 的混合液放入坩埚中并于 105°C 烘干恒重并称量得 W_1 ；

(2) 在此烘干的载体中加入 1% 的 NaOH 溶液并加热搅拌，使附着的生物膜完全脱落下来；

(3) 用蒸馏水洗涤载体数次；

(4) 将此清洁载体(活性炭)于 105°C 烘干恒重并称量得 W_2 ，则：

$$\text{生物浓度 } X = (W_1 - W_2)/V$$

载体数 $n = (W_2 - W_3)/\rho_m \frac{4}{3} \pi r_m^3$ ，其中 W_3 为坩埚重， ρ_m 为活性炭真密度。

$$\text{每个载体上生物膜体积 } V_m = (W_1 - W_2)/n\rho$$

$$\text{生物膜厚 } \delta = \sqrt[3]{\frac{3V_m}{4\pi}} + r_m^3 - r_m$$

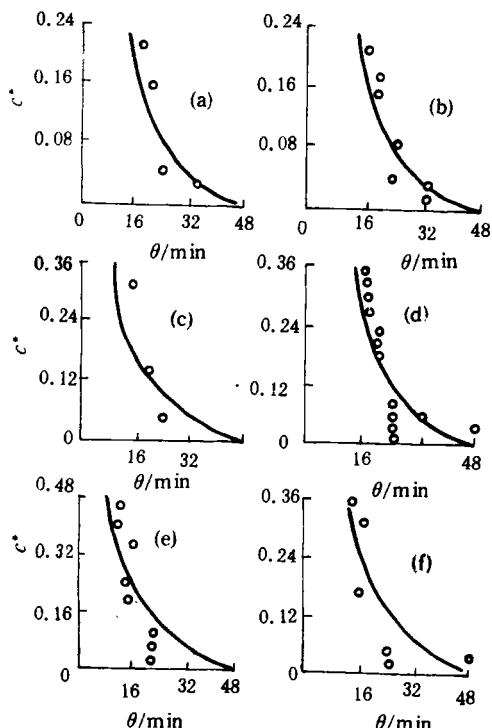


图 4 动力学模型的验证 (有机物以苯酚计)

3 试验结果分析与讨论

3.1 动力学模型的验证

不同停留时间下反应器的苯酚出、进水浓度之比 c^* 模型预测值与实测值比较见图 4，图中

实线为理论值，圆点为实测值。可见，在比较宽的试验条件下试验结果与模型预测值吻合良好，其偏差主要在于建立动力学模型时的一系列简化与假设和真实情况之间仍可能有一定的距离。

3.2 有机物浓度在生物膜内的分布

苯酚在生物膜内的浓度分布如图 5 所示。

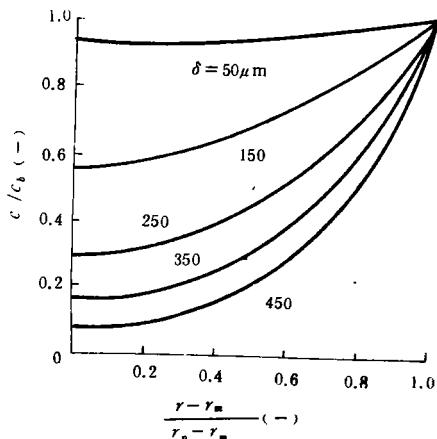


图 5 苯酚在生物膜内的浓度分布

当生物膜很薄时($\delta < 50\mu\text{m}$)，曲线比较平坦，生物膜内浓度与液相主体中浓度相差不大；反之，当生物膜很厚时，膜内外浓度相差很大，约在 $\frac{r - r_m}{r_p - r_m} > 0.5$ 时(即在生物膜的外层)，有机物浓度急剧下降，且生物膜越厚下降得越显著，而在靠载体内层的一半生物膜中，浓度下降得较为缓慢。由此可见，在实际工程中保持一定的生物膜厚虽然加大了传质阻力，却可大大降低生物膜内的有机物或毒物浓度，从而有利于反应器抗冲击负荷及其正常运行。

3.3 反应器模拟分析

生物膜厚 δ 与生物浓度 X 的关系见图 6。

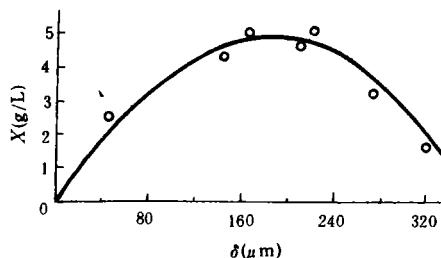


图 6 δ -X 关系

在试验中虽然为了维持床高而移走了部分载体,但一开始生物浓度的增加量(由于 δ 变厚)大于其排出量,故 X 随膜厚的增加而增大。而当 δ 进一步增大以后,生物载体的重度变小,排出的载体量过大而使得 X 下降,尤其当 $\delta>240\mu\text{m}$ 时, X 急剧下降。以上现象可解释如下:

由式(10)可见,当 δ 增加时 r_p 变大,故 $1-(\frac{r_m}{r_p})^3$ 增大。根据Richard-Zaki^[4]公式:

$$\frac{u}{u_t} = \varepsilon^n \quad (11)$$

式中, u :液体表观上流速度(LT^{-1})

u_t :载体终端沉降速度(LT^{-1})

当床高、水力负荷一定时 n 可认为常数。生物膜变厚后,由于生物膜密度小于载体密度,故载体总密度下降,终端沉降速度 u_t 变小,由式(11)可知 ε 将上升,结合式(10)可以推知随着 δ 的增大, X 必先上升,达到一极大值而后下降。

效率因子 η 与 δ 的关系见图7。随着 δ 的增加,传质阻力加大, η 单调下降,并且 η 下降的幅度在整个膜厚范围内都是比较均匀的,不出现变化剧烈的点。

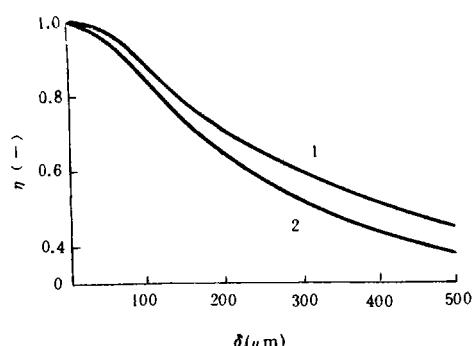


图7 δ - η 图

1. $\varphi_1=2.22(\text{COD})$ 2. $\varphi_1=2.52(\text{苯酚})$

ηX 与 δ 关系图(图8)与 δ - X 图(图6)的形状大致相同,即一开始 ηX 随 δ 的增大而很快地增大,而当 δ 大到一定程度($\delta>200\mu\text{m}$)后, ηX 急剧下降。当 δ 处于 140 — $180\mu\text{m}$ 的范围内, X 的增大与 η 的减小相当, ηX 值变化不大,并且此时 ηX 值达到最大。

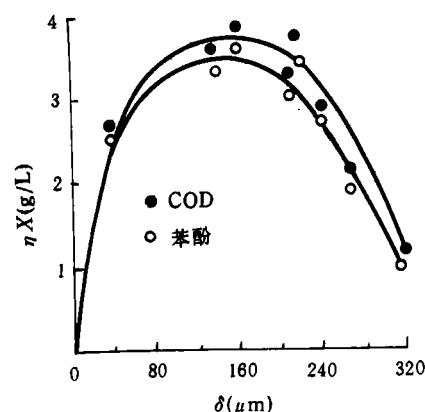


图8 δ - ηX 图

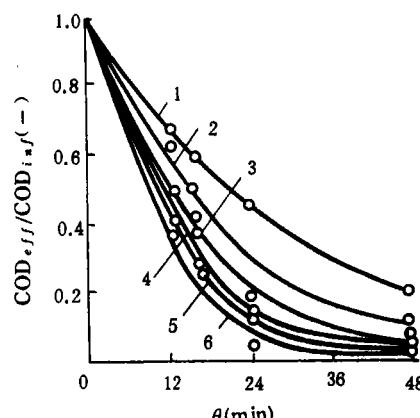


图9 θ - $\text{COD}_{\text{eff}}/\text{COD}_{\text{inf}}$ 关系

- 1. $\delta=316, X=1.938$
- 2. $\delta=42, X=2.575$
- 3. $\delta=268, X=3.3874$
- 4. $\delta=242, X=4.419$
- 5. $\delta=141, X=4.382$
- 6. $\delta=218, X=5.440$

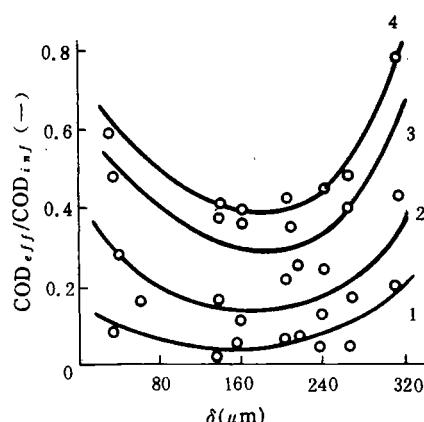


图10 δ - $\text{COD}_{\text{eff}}/\text{COD}_{\text{inf}}$ 关系

图9与图10分别为COD出、进水浓度之比

与停留时间 θ 及 δ 的关系。由图 9 可见, 当生物膜很薄时(曲线 2)虽然生物膜内传质阻力小, η 接近于 1, 但由于生物浓度较低, 故出水浓度较高; 而当生物膜较厚时($\delta > 240\mu\text{m}$, 曲线 1、3), 一方面由于传质阻力的增大, 另一方面由于生物浓度的降低, 出水浓度也较高, 可见生物膜过薄或过厚都是不利的。比较曲线 5 和曲线 4 也可看出, 虽然曲线 4 的生物浓度高于曲线 5, 但处理效果比不上曲线 5, 这主要在于曲线 5 的 ηX 值大于曲线 4。由图 10 可见, 本研究中的最佳膜厚为 $180\mu\text{m}$ 左右, 此时 ηX 值最大(参见图 8), 出水有机物浓度最低。

在 FBBR 中, 只要生物膜特性(密度和含水率等)不受运行方式影响, 生物浓度 X 与效率因子 η 是载体大小、数量和生物膜厚的函数, FBBR 的运行受这些变量影响, 对于一给定的体系, 生物膜厚直接影响着 η 与 X 及其相互乘积。

随着膜厚的增加, 传质阻力加大, 且生物膜的活性可能会下降, 故单位体积生物膜对有机物的降解速率 R_v 随 δ 的增加而减小(图 11)。上述结果在数学上证明如下:

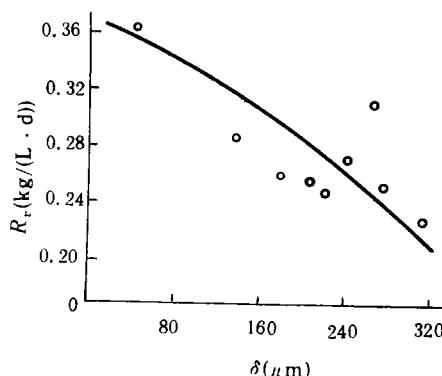


图 11 $\delta-R_v$ 关系

单位体积生物膜对有机物的降解速率 R_v 为:

$$\begin{aligned} R_v &= Q(c_{\text{inf}} - c_{\text{eff}})/V_{\text{膜}} \\ &= Q(c_{\text{inf}} - c_{\text{eff}})\rho/V_{\text{膜}}\rho \end{aligned} \quad (12)$$

式中, $V_{\text{膜}}$ 为反应器中的生物膜总体积, Q 为废水流量。而 $V_{\text{膜}}\rho = XV_{\text{反}}$, 故式(12)可写成:

$$R_v = \frac{\rho Q(c_{\text{inf}} - c_{\text{eff}})}{XV_{\text{反}}} = \frac{\rho c_{\text{inf}}(1 - e^{-K\eta X\theta})}{X\theta} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{而 } e^{-K\eta X\theta} &= 1 - K\eta X\theta + \frac{(K\eta X\theta)^2}{2!} - \frac{(K\eta X\theta)^3}{3!} + \dots \\ &> 1 - K\eta X\theta \end{aligned}$$

$$\therefore 1 - e^{-K\eta X\theta} < K\eta X\theta \quad (14)$$

将式(14)代入式(13)可得:

$$R_v < \frac{\rho c_{\text{inf}} K \eta X \theta}{X \theta} = \rho c_{\text{inf}} K \eta \quad (15)$$

当 ρ 、 c_{inf} 及 K 一定时, 由于 η 是 δ 的减函数, $\rho c_{\text{inf}} K \eta$ 也是 δ 的减函数, 由式(15)可知 R_v 也是 δ 的减函数, 即 R_v 总是随 δ 的增加而下降。本试验中, 当进水 COD 为 530mg/L 时, 求得 R_v 的极限值约为 $0.52\text{kgCOD/(L} \cdot \text{d)}$ 。以上分析仅是从数学的角度出发, 而没有涉及到微生物的生化特性。如果随着 δ 的增大, 微生物对有机物的降解活性变化不大, 则一般说来 R_v 随 δ 的增大而减小。

4 结论

(1) 本文建立的 FBBR 有机物降解动力学模型结构简单, 物理意义明确且精度良好。

(2) 生物膜厚直接影响生物浓度 X 、效率因子 η 及 ηX 值, 进而影响有机物降解速率。

(3) 作为影响反应器性能的关键因素, 本研究中的最佳膜厚为 $180\mu\text{m}$ 左右。

(4) 本研究中当入口 COD 为 530mg/L 时, 单位体积生物膜降解有机物速率的极限值为 $0.52\text{kgCOD/(L} \cdot \text{d)}$ 。

致谢 本研究在试验中得到东南大学有关老师的帮助, 清华大学钱易教授对论文提了宝贵意见并进行了认真的审阅, 在此表示衷心感谢。

参考文献

- Cooper P F and Atkinson B. Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater. England: Ellis Horwood Ltd, 1982: 1—390
- Keith D Wisecarver et al. Biotechnology and Bioengineering. 1989, 33: 1029
- Tijhuis L, Van Loosdrecht M C M and Heijnen J J. Water Science and Technology. 1992, 26(10): 2207
- J F 戴维森, D 哈里森. 流态化. 北京: 科学出版社, 1981: 12

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Analysis of the Effects of Biofilm Thickness on Fluidised Bed Bio-Reactor (FBBR) Performance.

Zhou Ping et al. (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 1—5

A mathematical model of fluidised bed bio-reactor has been established and a large amount of experiment has been carried out to verify the validity of the model. The analysis of organic matter concentration profile in biofilm and the effects of biofilm thickness ($\delta = 30\text{--}400\mu\text{m}$) on biomass concentration, effectiveness factor, effluent quality and the degradation rate of organic matter have been conducted in detail. The results show that the maximum organic degradation rate per unit volume of biofilm is $0.52\text{kg COD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ when influent COD is 530mg/L and the optimal biofilm thickness is about $180\mu\text{m}$ in the experiment.

Key words: fluidised bed bio-reactor, effectiveness factor, biomass concentration, biofilm thickness.

Study on the Treatment of Monosodium Glutamate Processing Wastewater in an External Air Lift Reactor.

Cheng Shupei, Cui Yibing et al. (Dept. of Environmental Science & Engineering, Nanjing University, Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 6—10

The biotechnology of external air lift reactor (EALR) was used for the treatment of monosodium glutamate processing wastewater to produce a single cell protein (SCP) with *Rhodopseudomonas sphaeroides*. The removal of BOD_5 was 92% under the following conditions: BOD_5 , 2750mg/L in the influent; K_{La} , 242h^{-1} ; HRT, 12h; and the concentration of charcoal particle as a carrier, 10g/L . The species of microorganism, *R. sphaeroides*, has a protein content of up to 67.2% and a coefficient of SCP yield of $0.59\text{kg}(\text{cell})/(\text{kgBOD}_5 \cdot \text{d})$. The process has a biological load of $1.68\text{kg BOD}_5/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, which is higher than that either in an activated sludge process or in a PSB 4-stage system.

Key words: external air lift reactor, *Rhodopseudomonas sphaeroides*, monosodium glutamate processing wastewater, BOD_5 , biological load, oxygen transfer coefficient, single cell protein.

Reclamation Treatment of Chrome Leather Scraps IX. The Molecular Weight and molecular Weight Distribution of Collagen Protein.

Jiang Tingda et al. (Research Center For Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 11—14

The molecular weight and its distribution of the

collagen protein were determined with a water-phase gel chromatography (WPGC). The collagen protein was separated from chrome leather scraps under different reaction conditions. In WPGC, distilled water was used as solvent, containing $0.02\%\text{NaN}_2$, and dextran with a broad molecular weight distribution as standard. In the designed reaction time and pH value range, the number average molecular weight (M_n) of collagen protein was below 4000, and the molecular weight distribution proves to be wide ($d = \overline{M_w}/M_n = 3.19\text{--}8.35$).

Key words: chrome leather scrap, molecular weight, gel chromatography.

Assessment on the Biodegradability of Organics in Municipal Wastewater and the Measures for Controlling Its Refractory Organics.

Huang Xia, Zhang Xiaoqian et al. (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 15—19

The organic compounds in a municipal wastewater were analysed by using GC-MS method and the biodegradability of the organics was discussed by calculating the first order reaction rate constant K_b (20°C) for each of the organic compounds present in an aerobic biological treatment process. The results showed that 38 and 16 kinds of main organics existed in the influent and in the effluent, respectively, of the aeration tank in a municipal sewage treatment plant. The main refractory organics were found to be dibutyl phthalate and diisooctyl phthalate. Their effective control should be made by strengthening the pollution management at source or carrying out a pretreatment of wastewater before discharge into the public sewerage system.

Key words: GC-MS, biodegradability, municipal wastewater, refractory organics.

Inhibitory Effect of Zinc on Anaerobic System and a Comparison with Other Four Heavy Metal Ions.

Wang Jusi, Zhao Lihui et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 20—23

The inhibition of zinc on an anaerobic biological system was studied. The results indicated that no effect was observed when a daily addition of zinc was less than 40mg/L , and a significant or serious inhibition was found when a daily addition of zinc was 70mg/L and over 109mg/L , respectively. In a comparison, the inhibition of five heavy metals to an anaerobic digestion can be ranked in a decreasing order of $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr(IV)} > \text{Cr(III)} > \text{Zn}$, in