

生物膜法处理污染原水原理与设计新方法

王白杨 许建华·

(同济大学环境工程学院)

本文分析了生物膜法处理污染原水的微生物动力学模型和硝化作用、有机基质好氧氧化的典型动力学参数值,引入了以稳态生物膜动力学模型方程数值解为依据的当量负荷曲线概念,介绍了利用当量负荷曲线设计生物膜反应器的新方法。

1 生物膜动力学方程

1.1 基质通量

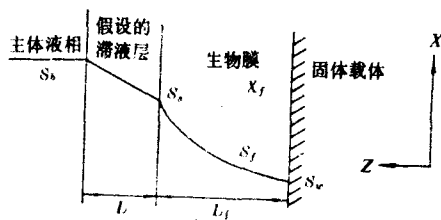


图1 理想的生物膜模型

S_b, S_s, S_f, S_w ——分别代表主体液相、生物膜外表面、膜内和生物膜吸附面的基质浓度

L, L_f ——分别代表滞液层厚和生物膜厚

X_f ——膜内生物浓度

图1是理想的生物膜模型。

从主体液相通过每单位面积滞液层到达生物膜的基质传质速率,称为基质通量 J 。在理想情况下, J 与通过滞液层的基质浓度变化($S_b - S_s$)成正比,即符合弗克第一定律:

$$J = \frac{D}{L} (S_b - S_s) \quad (1)$$

式中 D ——扩散系数

1.2 生物膜内的反应与扩散

从图1的生物膜内取一微元,如图2。当生物膜在相当的间隔时间里置于基质浓度为 S_b 的溶液中时,系统可达到稳定状态,意味着生物膜会达到一个稳定的厚度 L_f ,而且膜内的基质

供应速率等于基质消耗速率^[5]。围绕膜内微元建立基质质量平衡方程,可得:

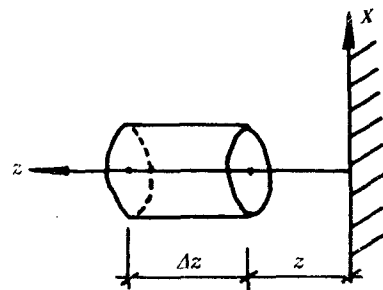


图2 生物膜微元

$$-D_f \frac{ds_f}{dz} \Big|_z + D_f \frac{ds_f}{dz} \Big|_{z+\Delta z} + r_s X_f \Delta z = 0 \quad (2)$$

式中 D_f ——生物膜内基质扩散系数

$\frac{ds_f}{dz}$ ——膜内基质浓度扩散梯度

r_s ——基质去除速率,即单位时间单位体积生物膜细胞质量消耗的基质质量

X_f ——单位体积生物膜的细胞质量

z ——固体载体到膜微元的距离

式(2)两边同除以 Δz ,并取 $\Delta z \rightarrow 0$ 的极限得:

$$D_f \frac{\partial^2 S_f}{\partial z^2} + r_s X_f = 0 \quad (3)$$

根据 Monod 方程有:

$$-r_s = \frac{q_m S_f}{K + S_f}$$

代入式(3)得

$$D_f \frac{\partial^2 S_f}{\partial z^2} - \frac{q_m S_f X_f}{K + S_f} = 0 \quad (4)$$

式中 q_m ——最大比基质去除率,即单位生物量的最大基质去除速率

K ——半最大比基质去除率时的基质浓

度, 又称半速率常数

其余符号同前

偏微分方程式(4)的边界条件是:

$$z=0 \text{ 时, } \frac{\partial S_f}{\partial z}=0$$

$$z=L_f \text{ 时, } S_f=S_s$$

1.3 生物量平衡及维持稳态生物膜的最小基质浓度

所谓稳态生物膜, 就是单位表面积的新细胞生长率等于生物膜的生物量衰减率, 即

$$YJ = X_f L_f b' \quad (5)$$

式中 Y ——细胞消耗单位基质量的实际生长量

b' ——总比生物膜衰减率

其余符号同前

所以
$$L_f = \frac{YJ}{X_f b'}$$

生物膜模型中一个重要概念, 是维持稳态生物膜的最小基质浓度。如果基质浓度小于最小基质浓度, 则生物膜的损失量大于细胞生长量, 从而导致生物膜不断变薄, 甚至根本不形成生物膜。维持稳态生物膜的最小基质浓度可用下式表达^[4]

$$S_{\min} = \frac{Kb'}{Yq_m - b'} \quad (6)$$

式中 $S_{\min}$ ——维持稳态生物膜的最小基质浓度

其余符号同前

2 设计生物膜反应器的当量负荷曲线

由于生物膜动力学方程的非线性特点, 所以不能得出解析答案, 必须用数值方法求解^[5]。Saez 和 Rittmann 使用改进的迭代数值方法解稳态生物膜模型方程^[6], 得出了稳态生物膜的当量负荷曲线^[4]。当量负荷曲线给出了进入稳态生物膜内的基质通量与主体液相基质浓度之间的函数关系, 如图 3。

图中, $S_{\min}$ 由方程(6)确定, 为了维持稳态生物膜的生物量, 出水基质浓度恒大于 $S_{\min}$ ^[2]; 基质通量 J 可由下式确定^[2]:

$$J = [Q(S_i - S_e)]/aV \quad (7)$$

式中 Q ——流量

J ——基质通量

V ——反应器体积

S_i ——进水基质浓度

S_e ——出水基质浓度

a ——生物膜比表面积

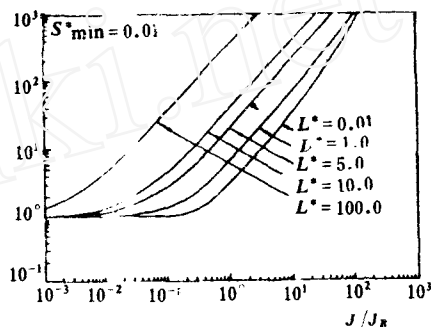


图3 $S_{\min}^* = 0.01$ 的当量负荷曲线

当 S_e 和 S_i 相比很小时, 基质通量可近似地等于表面负荷 QS_i/aV 。

J_R 是能够维持稳态深层生物膜的最小基质通量, 称为参考通量。所谓深层生物膜定义为生物膜固体载体吸附面上的基质浓度 (S_e) 为零的生物膜^{[2][4]}。显然, $J < J_R$ 时为低负荷, 而 $J > J_R$ 为高负荷。对于硝化和有机物的好氧化, 文献资料已给出了 J_R 值^[2], J_R 值的详细计算过程见 Heath 等人的报道^[4]。

参数 L^* 是滞液层无量纲厚度, 它反映出从主体液相到生物膜表面的基质传质阻力^[2]。

$$L^* = L/\tau \quad (8)$$

$$\text{而 } \tau = \sqrt{(D_f K)/(q_m X)} \quad (9)$$

式中 L ——有效滞液层厚

其余符号同前

$S_{\min}^*$ 是重要的无量纲参数,

$$S_{\min}^* = \frac{S_{\min}}{K} = \frac{b'}{Yq_m - b'} \quad (10)$$

由式(10)可见, $S_{\min}^*$ 是细胞衰减率 b' 和最大净生长率 $(Yq_m - b')$ 之比。 $S_{\min}^* \ll 1$ 意味着较高的生长量, 而 $S_{\min}^* > 1$, 则最大细胞净生长量小于衰减量。当 $S_{\min}^* \ll 1$ 时很容易维持稳态过程, 而 $S_{\min}^* > 1$ 则很难。当生物膜连续脱落、反冲洗或细胞生长量低时(如自养菌), 出现大的 $S_{\min}^*$ ^[2]。

图3 应该强调的两点是^[4]: 第一, 图中的每

条曲线是随 S_{min}^* 和 L^* 不同而有差异, S_{min}^* 和 L^* 的作用可解释为这些参数如何影响进入生物膜的基质通量及膜内的基质去除率。对于一个固定 S_{min}^* 值(即确定了微生物动力学参数), L^* 随滞液层厚的增加而增大, 因此, 从主体液相到生物膜的基质传质阻力也增大。动力学参数的改变也影响 L^* 值, 例如 q_m 增大或 K 减小使 L^* 增大, 并且外部基质传质阻力也变得相对重要, 当 $L^* < 0.01$ 时, 外部传质阻力可忽略不计。第二, 所有的曲线都有三个区: 首先, 在 $J/J_R \ll 1$ 的低值区, S/S_{min} 值接近 1.0 而不可能低于 1.0, 因为基质浓度小于 S_{min} 时不存在稳态生物膜。然而, $J/J_R \ll 1.0$ (基质浓度接近 S_{min}) 的重要性是虽然该区基质通量(或表面负荷)大大增大, 而稳态基质浓度却增大很少, 该区 ($J/J_R \ll 1.0$) 称作低负荷区。其次, 在第二区 S/S_{min} 随 J/J_R 的增大而开始明显增大, S/S_{min} 的增大表明生物膜的聚集和基质通量更加受基质输送的限制。当 J/J_R 稍大于 1.0 时, S/S_{min} 开始大于 1.0, 这个区称为中负荷区。第三区的 J/J_R 和 $S/S_{min} \gg 1.0$, 该区称为高负荷区, 基质通量完全受基质传输所限制, 尤其包括深层生物膜的内部扩散。

3 典型参数值及设计方法

饮用水生物处理的主要目标是去除水中的氮氮和可生物降解的有机物质。不管是有机物的好氧化还是硝化过程, 生物膜反应器中微生物动力学参数的确定是设计反应器的理论基础。15℃时的动力学参数如表 1^[2]。

3.1 硝化作用

① $S_{min} = 0.1 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/L}$, 意味着出水达到低浓度氮氮是可能的。

② $S_{min}^* = 0.17 < 1.0$, 表明具有稳定的硝化作用。然而 S_{min}^* 并不是远远小于 1.0, 所以硝化作用可能受到许多因素的影响, 包括毒物、温度变化、负荷突变或微生物竞争繁殖。

③ $J_R = 0.88 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N/1000m}^2 \cdot \text{d}$, 它给出一个高低负荷的参考值。

④ $L^* = 1.0$, 表明外部传质阻力影响基质通量, 但不是控制因素。

3.2 好氧化

表 1 15℃典型动力学参数

参 数	硝 化	有机氧化	
		分子量 100	分子量 10 ⁴
对应基质	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	可生物降解 COD	可生物降解 COD
Y (mg 细胞量/mg)	0.32	0.45	0.45
q_m (mg/mg 细胞 $\cdot$ d)	1.7	15.6	15.6
K (mg/L)	0.57	1.0	1.0
b' (d ⁻¹)	0.082	0.22	0.22
D (cm ² /d)	1.3	0.053	0.85
D_f (cm ² /d)	1.04	0.042	0.18
L^*	1.0	4.3	2.0
S_{min} (mg/L)	0.1	0.032	0.032
S_{min}^*	0.17	0.017	0.017
J_R (kg/1000m ² $\cdot$ d)	0.88	0.15	0.58

表 1 的右边两列是天然有机物质的好氧生物降解典型参数值。天然有机物包括腐殖质、蛋白质、碳水化合物、醛、酚和其它种类有机化合物。有机物质的分子量小到 100(小单位), 大到超过 10000。因此, 分别列出具有相同生物降解动力学过程的小分子(分子量 100)和大分子(分子量 10⁴)的动力学参数值。

① $S_{min} = 32 \mu\text{g}$ 可生物降解 COD/L, 说明出水可生物降解有机物浓度可以很低。

② $S_{min}^* = 0.017$, 远远小于 1.0, 这说明具有很好的稳态性。

③ $J_R = 0.15 \sim 0.58 \text{ kg}$ 可生物降解 COD/1000m², 表明慢的扩散要维持深层生物膜就需要更大的基质浓度梯度。

④ $L^* = 2.0 \sim 4.3$, 大分子更受外部传质阻力影响。

利用当量负荷曲线, 进行生物膜反应器设计的基本方法, 例:

原水流量为 2.5 万 m³/d, 水温 15℃, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度 5mg/L, 设计一座生物膜反应器, 使出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度低于 0.5mg/L。

生物膜反应器硝化过程的动力学参数参见表 1, 则 $S/S_{min} = 0.5/0.1 \text{ (mg/L)} = 5$, 查图 4 对应于 $S_{min}^* = 0.17$, $L^* = 1.0$ 的当量负荷曲线, 可得 $J/J_R = 0.9$; 而对于硝化作用 $J_R = 0.88 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N/1000m}^2 \cdot \text{d}$

$4-N/1000m^2 \cdot d$, 则 $J=0.9 \times 0.88=0.792kg/1000m^2 \cdot d$; 假设生物膜载体为 $\phi 3mm \sim 6mm$ 。

固体载体的比表面积 a 为 $90m^2/m^3$, 由式(7)可得

$$r = \frac{(S_i - S_e)Q}{Ja} \quad (11)$$

把已知条件代入式(11)得:

$$r = \frac{(5 - 0.5) \times 2.5 \times 10^4}{0.792 \times 90} = 1578m^3$$

因此,一个体积为 $1600m^3$ 的完全混合生物膜反应器,可把流量为 $2.5 \times 10^4 m^3/d$ 、进水 NH_4^+-N 浓度为 $5mg/L$ 的原水,处理到出水 NH_4^+-N 浓度低于 $0.5mg/L$,这里不妨假设 $r=1600m^3$ 总体积。

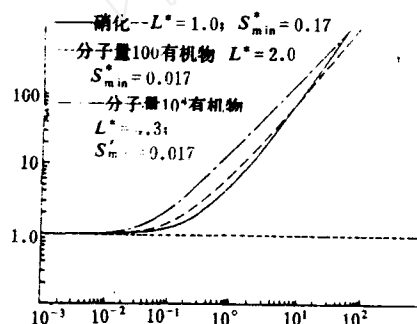


图4 好氧氧化和硝化当量负荷曲线

但是,值得一提的是上述计算过程是按完全混合池求解的。Bjorn Rusten 用示踪剂研究了曝气淹没滤池中残留物的停留时间,他发现完全混合式反应器一样^[7]。Heath 等人认为有回流的生物膜反应器可按完全混合池设计^[4]。但是,一般生物膜反应器都具有推流性质,这时设计过程必须考虑推流的影响。

推流式生物滤池可以看成由许多个完全混合反应器串联而成。完全混合反应器的大小按总体积的百分数考虑。对于上例,假设一个小的完全混合池体积为 10% 的总体积 ($1600m^3$), 即 $160m^3$ 。

现从考虑最后一格开始分析。用当量负荷曲线求出最后一格的基质去除量 ($S_i - S_e$), 可以得出最后一格的进水浓度, 也即前一格的出水浓度, 一直重复计算到进水浓度近似等于实

际进水浓度。每一格的进水浓度计算:

$$S_i = S_e + \frac{a \cdot J}{Q}$$

对于上例, $a=90m^{-1}$, $r=160m^3$, $Q=25000m^3/d$, 所以 $S_i = S_e = 0.576J$

对于出水格(即最后一格, 定义为第一格),

$S_1 = S_e = 0.5mg/LNH_4^+-N$, 所以 $S_1/S_{min} = 5$

查图 4 得: $J_1/J_R = 0.9$, 所以 $J_1 = 0.9 \times 0.88 = 0.792kg/1000m^2 \cdot d$

则 $S_{i1} = 0.5 + 0.576 \times 0.792 = 0.96mg/L$

因此进入最后一格的 NH_4^+-N 浓度和前一格的出水 NH_4^+-N 浓度为 $0.96mg/L$

对倒数第二格: $S_2 = S_{i1} = 0.96mg/L$, $S_2/S_{min} = 9.6$

查图 4 得: $J_2/J_R = 2$, 所以 $J_2 = 2 \times 0.88 = 1.66kg/1000m^2 \cdot d$

则 $S_{i2} = 0.96 + 0.576 \times 1.66 = 1.91mg/L$

由于进入倒数第二格的 NH_4^+-N 浓度 $S_{i2} < 5mg/L$, 故重复上述计算过程, 直到 $S_{in} > 5mg/L$ 。

第三格: $S_3 = S_{i2} = 1.91mg/L$, $S_3/S_{min} = 19.1$

查图 4 得: $J_3/J_R = 3.1$, 所以 $J_3 = 3.1 \times 0.88 = 2.73kg/1000m^2 \cdot d$

则 $S_{i3} = 1.91 + 0.576 \times 2.73 = 3.48mg/L$

第四格: $S_4 = S_{i3} = 3.48mg/L$, $S_4/S_{min} = 34.8$

查图 4 得: $J_4/J_R = 5$, 所以 $J_4 = 5 \times 0.88 = 4.40kg/1000m^2 \cdot d$

则 $S_{i4} = 3.48 + 0.576 \times 4.4 = 6.0mg/L$, 大于实际进水浓度 $5.0mg/L$ 。所以当 4 格体积为 $160m^3$ 的完全混合池串联运行, 可达到设计出水氨氮浓度低于 $0.5mg/L$ 。故具有推流性质的生物膜反应器最终体积为 $4 \times 160 = 640m^3$ 。

4 结束语

由于当量负荷曲线直接以微生物动力学参数为依据, 而当量负荷曲线的准确性将直接影响设计的合理性。所以, 当量负荷曲线提供了一种理论性很好的生物膜反应器设计方法, 但如何更好、更准确地确定不同运行条件下(如 pH、

废水处理中的微生物固定化技术

吴晓磊

(清华大学)

固定化微生物是七十年代新出现的概念。但在废水处理领域中微生物固定化技术早已得到了广泛的应用。由于历史的原因,在相当长的时间内没有把生物膜法 UASB 的颗粒污泥法与微生物固定化联系起来,实际上它们之间的关系是密不可分的。多孔凝胶包埋法固定化微生物,因其自身的特点得到了日益重视和广泛的

文对限制其工程应用的原因,在总结研究现状的基础上加以说明和总结。

1 固定化微生物

固定化微生物(Immobilized Microbe 缩写为 IM),是指将微生物限制或定位于取定的空间领域内。保持需要的催化活性,在可能或必要的情况下保持微生物的活性,使之可以反复、连续地使用。

Karel 等人将固定化方法分为四类^[2],即表面附着法、多孔基质包埋法、屏障层阻隔法和自身聚集法,如图 1 分类,这四大类的 IM 的结构示意如图 2。

若将营养液引入膜内(图 2c),是否还属于固定化的范畴,值得探讨。Karel 等人认为,IM 应满足的条件是在固定化空间区域中,不应有对流混合发生,传质过程主要是扩散。

一些场合表面附着法和多孔基质包埋法同时存在,如多孔活性炭既可以使微生物附着于表面,又可使它们容纳于多孔中。

目前,IM 技术几乎涉及生物工程(发酵、细胞、酶学及遗传四大工程)的所有领域,在废水

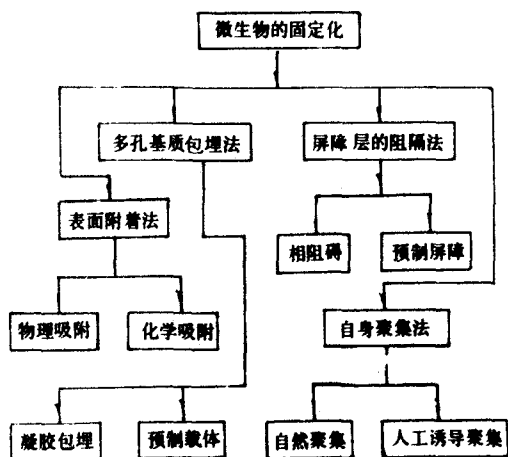


图 1 固定化方法分类

研究,但其在废水处理工程上很少得到应用。本

温度、填料和充氧量等)微生物动力学参数值,以使求得的当量负荷曲线更符合实际,仍然具有广泛的研究前景。

5 参考文献

1. J. AWWA 8, 1984 Bruce E. Rittmann and Vernon L. Snoeyink, "Achieving Biologically Stable Drinking Water."
2. J. AWWA 12, 1990 Bruce E. Rittmann, "Analyzing Biofilm Processes Used in Biological Filtration."
3. 《上海给排水》(1990)陈旭红译,许建华校, "饮用水处

理中的生物过程."

4. J. WPCF, Volume 62, Number 2, Mark S. Heath et al, "Simplified design of biofilm processes using normalized loading curves."
5. 《废水生物处理理论与应用》中国建筑工业出版社
6. Biotechnol. Bioeng. 32, 379 (1988) Saez, P. B. and B. E. Rittmann, "An Improved Pseudo-Analytical Solution for Steady-State Biofilm Kinetics."
7. J. WPCF, Volume 56, Number 5, Bjorn Rusten, "Wastewater treatment with aerated submerged biological filters."