

文章编号 :0253-2468 (2004) 06-0950-06

中图分类号 :X703. 1

文献标识码 :A

污水生物处理单元㊟平衡分析方法研究()

高 旭 ,龙腾锐 ,郭劲松 (重庆大学城市建设与环境工程学院 ,三峡库区生态环境教育部重点实验室 ,重庆 400045)

摘要:依据热力学第二定律建立了污水处理单元㊟平衡分析的灰箱模型,提出了进行处理单元过程㊟评价的指标体系.在热力学意义上,污水生物处理是通过微生物内部的㊟耗散来消耗污水污染物能量的过程,推动该过程加速进行需要耗费外部的㊟.因此,节能的主要目的是节㊟,即应防止推动力过剩造成反应器单元的外部㊟损失.这一方法体系将为合理科学评判处理过程能耗机制奠定重要的理论基础.

关键词:污水;生物处理;㊟平衡;灰箱模型;㊟效率

Study on exergy balance analyzing approach for biological wastewater treatment unit()

GAO Xu ,LONG Tengrui , GUO Jinsong (Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region 's Eco-Environment , Ministry of Education , Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering , Chongqing University , Chongqing 400045)

Abstract:Based on the second law of thermodynamics , exergy balancing gray box model for wastewater biological treatment unit is established , and exergy utilization index system is advanced to evaluate treatment units. In a sense of thermodynamics , biological wastewater treatment is a process that energy of pollutants is consumed through interior exergy dissipation in microorganisms. Exterior exergy is required to accelerate the process. Therefore , the main purpose of energy conservation is the exergy conservation , which means that the exterior exergy loss of reactor units from the superfluous impetus must be prevented. This approach and system would establish the significant foundation for rational and scientific evaluation on energy consuming mechanisms in treatment process.

Keywords:wastewater ; biological treatment ; exergy balance ; gray box model ; exergy efficiency

对于城市污水处理这类能量密集型的行业,其能量分析研究是以化工过程的热力学分析方法为基础的.按热力学基本原理分析、评价装置、过程中的能量损失的大小、原因及分布情况,确定过程的效率,为提高能量利用率、制定节能措施及实现处理过程最佳化提供依据.按照能量分析所依据的热力学定律的不同,能量分析模型可分为以热力学第一定律为基础的能量衡算模型和以热力学第一、第二定律结合为基础的㊟分析模型.笔者曾撰文阐述能量衡算分析^[1],本文拟进一步探讨㊟平衡分析的理论与应用.

1 热力学第二定律与污染物的化学㊟

能量中可以无损耗地转化为功的部分,即能流中的有用部分,可定义为㊟(exergy)^[2].㊟平衡分析也就是对体系能量的质的变化、损耗进行研究.

Rant^[3]最早提出用㊟来描述基于第二定律的过程热力学效率.处于一定热力学状态的体系,只要其温度、压力、组成等与环境有差别,便会发生传热、膨胀、扩散、化学反应等自发过程,

收稿日期:2003-08-28;修订日期:2004-06-05

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(59838300);国家自然科学基金资助项目(50178069)

作者简介:高旭(1971—),男,讲师(博士),hughgao@21cn.com,02365120768

于是该体系也就有了作功能力.这一规定是污染物化学能平衡理论依据.带有污染物的体系与环境介质之间不存在平衡关系.环境污染可理解为因污染物的温度、压力及组成与环境不同,在达到与环境介质平衡的状态前,向环境作功(污染)造成原有平衡的破坏.按此规定,即为在一定条件下,能量中可转变为最大有用功的部分.

按其组成,可分为位能、动能、物理能、化学能和热量.同样,污水污染物中所结合的化学能与基态和基准物体系以及污染物的化学组成有关. Szargut^[4]、Sussman^[5]、龟山秀雄和吉田邦夫^[6]等人对基准物体系都有研究.按照龟山-吉田模型,并参照 Tai^[7]的计算方法,可得到 140 余种有机物的标准化学能,并可以建立污染物化学能与常规水质指标 COD 的定量关系^[8].

2 污水生物处理单元能量平衡模型与分析方法

有机废物的生物处理过程是包含物质代谢和能量代谢两方面内容的微生物的生命过程.微生物摄入污染底物中的营养物质并将其转化为自身细胞的结构材料,同时排出废料,这是物质形态的变化过程.与之密切配合的是能量转化和迁移过程,即通过分解代谢将污染物中的化学能转化为细胞合成及维持生命所需的各类能量,并使底物的化学能水平降低.由于能量和物质的相互依存,从而维持了微生物体内物质和能量供给与消耗的动态平衡,而能量是废水处理过程的内在推动力.在这一过程中,污水污染物中的高分子耗氧有机物分解为 CO_2 和 H_2O 等低能物质,释放的能量被微生物以 ATP 形式贮存或再利用.能量的多余部分转化为热.微生物在生长过程中,组成微生物细胞的物质也在进行分解,由生物能转化为热与功.

对这一过程进行能量平衡分析需要采用特定的模型.通常采用的化工过程的能量分析方法,不完全适用于该过程,这主要是因为构成二级生物处理核心的生化反应器,有其能量利用的复杂性、生产目的的特殊性:(1) 污水生物处理反应的目的是消除水中有害污染物,而不是生成代谢产物和微生物细胞本身.从能量的转化结果来看,代谢产物如能达到环境基准物的组成和状态,将不再具有污染环境的能量;而产生的微生物细胞可以视为反应过程的副产物,这部分副产物本身还具有能量,由于去除这部分能量还需额外的设施和能耗,故原则上其产量越低,说明降解过程越完善.(2) 大部分污染物的降解在热力学上属于自发过程($G < 0$),实际上在标准状态下,微生物分解有机物的现象总是存在的,只是因供氧和传质的限制速度较为缓慢;好氧生物处理过程人工强化了向细胞深层的供氧以克服气液相间传质阻力,同时通过各种形式的搅拌以促进污染底物与微生物体的接触,故好氧生物处理中的曝气和混合装置所提供的并不是过程得以进行的必要条件,而是加速过程的推动力.(3) 生物处理能量利用的特点在于这一过程不是单纯的能量转化和迁移.从物料和元素平衡的角度看,有机物中的碳最终转移到微生物体构造和代谢产物 CO_2 中,这一转移与通常的化工生产过程一样,与微生物的生命形式无关;但能量的迁移则不同,有机物中的化学能不仅仅是转移到微生物的分子构造中(通过其组成可计算化学焓和),而且有相当部分的能量用于维持微生物的生命活动和进行生物合成的反应,这部分能量是在微生物体内转化和消耗的,最终的输出形式为热,故在进行反应器能量平衡分析时,在输出中细胞代谢的最终能量形式为热.

基于以上考虑,并结合能量衡算的黑箱模型,可得到经改造的生物反应器能量平衡分析灰箱模型如图 1.

进入生物反应器的能量总和 $\sum E_x^+$ 包括工质(有机污染物)输入的能量 $E_{x, \text{工质}}$ 和供给的空气或

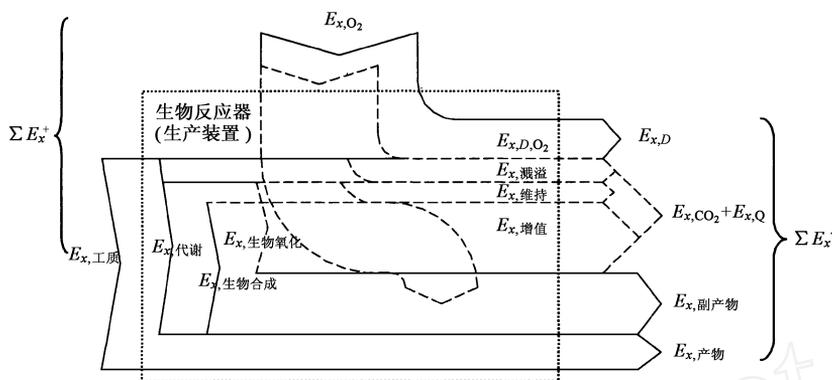


图1 平衡分析灰箱模型

Fig. 1 Gray box model for the exergy balance analysis

氧气带入的扩散 E_{x,O_2} 和物理 E_{x,O_2} 。在分析中忽略了污水的热量 $E_{x,Q}$,但对于需要加热的厌氧处理装置,这部分热量 $E_{x,Q}$ 应作为输入考虑。进入系统的工质 $E_{x,工质}$ 量只有部分被代谢利用,即 $E_{x,代谢}$,工质 $E_{x,工质}$ 的剩余部分作为处理过程的产物输出 $E_{x,产物}$ 。即使在 $E_{x,代谢}$ 中,微生物也并不全用作生物合成及维持细胞结构。根据研究发现在污水处理这一底物不受限制的生物连续增长过程中,有部分消耗的底物并未用于维持和生物合成,而是发生了溢溢 $E_{x,溢溢}$ 。即这部分底物氧化后的产能发生了耗散,以热的形式在系统内散失。底物 $E_{x,工质}$ 中真正被利用的部分又可分为3部分 $E_{x,副产物}$:直接参与微生物细胞的合成并结合进副产物中的 $E_{x,副产物}$;通过生物氧化得到的 $E_{x,生物氧化}$ 将用于细胞的生物合成耗能 $E_{x,增值}$ 与维持耗能 $E_{x,维持}$ ^[12]。细胞的生物增殖耗能 $E_{x,增值}$ 与转移到细胞结构形式中的能量 $E_{x,副产物}$ 是进水 $E_{x,工质}$ 中用于生物合成的部分 $E_{x,生物合成}$ 。 $E_{x,溢溢}$ 和 $E_{x,生物氧化}$ 最终是以 E_{x,CO_2} 和热量 $E_{x,Q}$ 的形式排出系统的。

E_{x,O_2} 因不同的供氧系统而有区别。鼓风曝气系统输入反应器的是增压的空气或氧气,这样除空气或氧气本身的扩散 E_{x,O_2} 外,增压气体还具备了一定量的物理 E_{x,O_2} ;对机械曝气系统,由于难于直接确定供给的空气的 E_{x,O_2} 值,可按机械设备输入轴功的有效利用部分进行折算。空气或氧气的供应作为加速反应进程的推动力,在物质形态上,氧参与生物氧化过程,与 $E_{x,溢溢}$ 、 $E_{x,增值}$ 和 $E_{x,维持}$ 所代表的有机物结合;在能量形态上,其输入的物理 E_{x,O_2} 用于克服传质的阻力,最终也以热的形式散失。另外氧输入的多余部分消耗于系统内,以功和热的形式散失,是输入 E_{x,O_2} 中未能利用的部分 E_{x,D,O_2} ,构成 $E_{x,D}$ 。输出反应器微生物体系的 $E_{x,产物}$ 包括热量 $E_{x,Q}$ 和代谢终产物 CO_2 带走的扩散 E_{x,CO_2} 和物理 $E_{x,Q}$,以及损失的 $E_{x,D}$ 。

列上述生物反应器系统的 $E_{x,平衡}$ 方程(式中各项单位均为 $kJ \cdot d^{-1}$):

$$\begin{aligned} \sum E_x^+ &= E_{x,工质} + E_{x,O_2} = E_{x,产物} + E_{x,溢溢} + E_{x,维持} + E_{x,增值} + E_{x,副产物} + E_{x,D} \\ &= E_{x,产物} + E_{x,副产物} + E_{x,Q} + E_{x,CO_2} + E_{x,D} = \sum E_x^- \end{aligned} \quad (1)$$

式中, E_x^+ 为进入生物反应器的 E_x 总和; $E_{x,工质}$ 为工质(有机污染物)输入的 E_x ; E_{x,O_2} 为供给的空气或氧气带入的 E_x ; $E_{x,产物}$ 为离开生物反应器的工质带走的 E_x ; $E_{x,增值}$ 为用于细胞生物增

殖所耗的 $E_{x,维持}$; $E_{x,维持}$ 为用于细胞生命维持所耗的 $E_{x,维持}$; $E_{x,浪费}$ 为工质输入 $E_{x,工质}$ 中被微生物耗散于反应器系统内的 $E_{x,浪费}$; $E_{x,副产物}$ 为直接参与微生物细胞的合成并结合进微生物中的 $E_{x,副产物}$; $E_{x,D}$ 为氧输入 E_{x,O_2} 中未能利用而散失的部分; $E_{x,Q}$ 为输出反应器微生物系统的热量 $E_{x,Q}$; E_x 为输出反应器的 E_x 总和。

$E_{x,维持}$ 与底物中用于维持的部分 $(dS/dT)_{维持}$ 相关,而 $(dS/dT)_{维持}$ 与反应器中微生物量 X 成正比^[13]. 式(1)中 CO_2 的化学 E_{x,CO_2} 和扩散 $E_{x,扩散}$ 都较小,为实际应用方便,平衡时可忽略,视为 $E_{x,损失}$ 的一部分。

3 平衡的技术指标——热力学效率(效率)

由于 E_x 是能量转化和利用过程的统一能量量度,故按 E_x 平衡基础上建立起来的 E_x 效率,能够反映能量变质的程度。 E_x 平衡是构成 E_x 效率的基础。由 E_x 的平衡式(1)可按照工程热力学分析方法建立两种效率定义。

3.1 普遍效率

按照建立 E_x 效率的一般原则^[14],可用下式表示热力学过程的完善程度:

$$= \frac{\text{有效输出的 } E_x}{\text{输入的 } E_x} = \frac{(\sum E_x^-)}{\sum E_x^+} = 1 - \frac{E_{x,D} + E_{x,产物}}{\sum E_x^+} \tag{2}$$

式中, $(\sum E_x^-)$ 为输出 E_x ; $\sum E_x^+$ 中有效部分,其余各项同式(1)。

式中, $E_{x,产物}$ 是底物中未被有效利用的 E_x 值,排除系统后损失,故 $(\sum E_x^-) = \sum E_x^- - E_{x,D} - E_{x,产物}$ 。将式(1)中各项代入式(2),得

$$= \frac{E_{x,副产物} + E_{x,Q}}{E_{x,工质} + E_{x,O_2}} = 1 - \frac{E_{x,D} + E_{x,产物}}{E_{x,工质} + E_{x,O_2}} \tag{3}$$

普遍 E_x 效率的表达式适于生物合成的单纯过程。按照污水处理的特点,产生的污泥是一种副产物,并不是处理过程的最终目的,故 $E_{x,副产物}$ 值越低,越能减小后续污泥处理设施的规模,这样一来,似乎造成效率越低的假象。所以普遍 E_x 效率不能体现这种特点。但是,式(3)的第三项可揭示处理工艺热力学过程的完善程度。 $E_{x,D}$ 很明确,是曝气设备充氧能力与微生物系统好氧作用是否匹配的判据,如充氧能力过剩或传氧效率不高,都将使该项增大。鼓风曝气系统可通过进行曝气池 DO 的实时控制、提高曝气头的传氧能力使该项降低;而机械曝气系统改善传氧效率的可能性则有限得多,从这一点上看,鼓风曝气系统在热力学上比机械曝气系统更完善。 $E_{x,产物}$ 是由特定的排放水质标准决定的,不同处理规模和处理深度的污水厂该值是确定的。如能在消耗同等 $E_{x,工质}$ 和 E_{x,O_2} 的条件下减少 $E_{x,产物}$ 的量,对提高效率是有益的。

3.2 目的效率

由于普遍 E_x 效率不能如实地反映污水处理系统能量利用的具体情况,故需要结合处理工艺特点,从 E_x 收益(目的)和代价(推动力)的角度来建立效率,参考目的 E_x 效率的建立规则,有下式

$$= \frac{\text{与目的相关的 } E_x}{\text{与推动力相关的 } E_x} \tag{4}$$

污水处理单元代表目的(收益)的 E_x 变化为污染物中除去的 E_x 量,代表推动力(代价)的 E_x

量为进出反应器工质、副产物、氧气等流。

$$E_{x,工质} + E_{x,O_2} - (E_{x,产物} + E_{x,副产物}) = E_{x,Q} + E_{x,CO_2} + E_{x,D} \quad (5)$$

式中, E_{x,CO_2} 为代谢终产物 CO_2 带走的扩散和物理, 其余各项同式(1)。

式中 $E_{x,工质}$ 和 E_{x,O_2} 为生物反应器系统输入中代表推动力(代价)的量, $E_{x,产物}$ 和 $E_{x,副产物}$ 为系统输出中代表推动力的量, 正是进出系统量的差值使得各类生化反应得以进行。基于污染物中量削减的目的, $E_{x,Q}$ 和 E_{x,CO_2} 为代表目的量。

据此按相应规定列目的效率为:

$$= \frac{E_{x,Q} + E_{x,CO_2}}{E_{x,工质} + E_{x,O_2} - E_{x,产物} - E_{x,副产物}} = 1 - \frac{E_{x,D}}{E_{x,工质} + E_{x,O_2} - E_{x,产物} - E_{x,副产物}} \quad (6)$$

式中, 在数值上 $E_{x,Q} + E_{x,CO_2} = E_{x,工质} - E_{x,产物} - E_{x,副产物}$, 代入可得

$$= \frac{E_{x,Q} + E_{x,CO_2}}{E_{x,Q} + E_{x,CO_2} + E_{x,O_2}} = 1/[1 + E_{x,O_2}/(E_{x,Q} + E_{x,CO_2})] \quad (7)$$

式(7)可以表示污水处理中生物反应器这类设备的热力学完善性。从能耗的角度看, 曝气设备电能、机械能的输入最终因克服传质阻力贬值为热; 若过量曝气, 富余的高质能还是要转变为热。故总体上, 好氧工艺的损失不可避免。但是为了使处理过程能以一定的速率进行, 必须提供相应的推动力, 形成微生物细胞外与胞内氧气物理的势差, 藉以克服一定的阻力, 即 $E_{x,O_2} > 0$ 。由于有势差存在, 势必导致产生这类内部的损失, 势差越大, 损失越大。若欲减少损失, 必须减少势差, 也将随之降低过程的推动力。从这个意义上讲, 氧传质过程中的内部损失是不可避免的, 为了推动过程进行必须付出代价, 即 < 1 。然而, 可以通过降低不必要的、过大的推动力或改变运行方式来减少阻力等方式来减少损失。对于前者, 需要给予系统匹配的曝气量, 否则因推动力过剩而未加利用的将以热的形式向环境散逸或作为氧的物理而排放入环境, 成为外部的损失; 对于后者, 则应创造利于氧传递的浓度条件。

对于在热力学上远离平衡态的微生物体系, 为了维持生命和生长繁殖, 必须要获取高能物质。其中底物中的能量 40% ~ 60% 左右将贮存在 ATP 等高能物质中。由于物质的化学值近乎等于其化学焓值, 这部分转移的能量并未发生贬值。为维持细胞的渗透压, 修复 DNA、RNA 和其它大分子, 保持细胞结构而转化的化学能, 以输送和浓缩功、生物电等能的形式利用, 其效果也是克服各种势差, 如浓度差、化学势差、温差等等。这是由微生物系统热力学上的不可逆性引起的内部损失。另外, 对于溢的能量, 有学者认为该过程将多余的能量消耗掉, 可能对生物合成不利, 但减少了剩余污泥量增加了污染物的去除, 有益于达到污水处理的目的^[15]。注意到, 在同等底物量条件下增大这部分量 $E_{x,Q}$, 可减少新增的微生物量 $E_{x,副产物}$, 即除转化到细胞分子结构中的量外, 其余的量耗散于系统内部。

从以上效率的分析可看出, 在热力学意义上, 污水的生物处理工艺过程是通过内部的耗散来消耗污水污染物的能, 但推动该过程加速进行势必要耗费外部的, 同时应防止推动力过剩造成反应器单元的外部损失。目前一些学者致力于减少好氧处理工艺新增生物量、增大维持能消耗或能量溢的研究, 反映了增大过程内部损失的必要性; 而改进供氧设备的传质方式, 则反映了减少处理单元外部损失的努力。

4 结论

污水处理单元能量平衡分析的灰箱模型基于热力学第一、第二定律的结合,该模型研究揭示出污水生物处理单元过程中,污水污染物的能量以内部熵的形式耗散,外部的熵则用于推动该过程进行。因此,该过程的节能除了防止推动力过剩造成反应器单元的外部熵损失,还有必要增大内部熵损失,以提高污染物的去除效率。

参考文献:

- [1] 龙腾锐,高 旭.污水生物处理单元能量平衡与分析方法研究与应用[J].环境科学学报,2002,22(5):683—688
- [2] 陈文威,李沪萍,蒋丽红,等.热力学分析与节能[M].北京:科学出版社,1999:154—155
- [3] Rant Z. Exergy, a new word for “technical work capacity”[J]. Forsch Ing Wes, 1956, (3): 22—36
- [4] Szargut J. International progress in second law analysis[J]. Energy, 1980, (5): 709—718
- [5] Sussman M V. Availability analysis[A]. //Fazzolare R A, Smith C E. Energy use Management, Proceedings of the International Conference[C]. Tucson, 1977:57—64
- [6] 龟山秀雄,吉田邦夫.エクセルギについて[J].化学工学,1979,43(7):20—23
- [7] Shingo Tai, Kazuo Matsushige, Takeshi Gōda. Chemical exergy of organic matter in wastewater[J]. International. J Environmental Studies, 1986, 27: 301—315
- [8] 高 旭.城市污水处理工艺能量平衡分析研究和应用[D].重庆:重庆大学,2002:85—89
- [9] Liu Y. Bioenergetic interpretation in the S_0/X_0 ratio in substrate-sufficient batch culture[J]. Wat Res(a), 1996, 30: 2766—2770
- [10] Liu Y. A growth yield model for substrate-sufficient continuous culture of microorganisms[J]. Environmental Technol (b), 1996, 17: 649—653
- [11] Guot S R, Nyns E J. Quantitative method based on energy and mass balance for estimating substrate transient accumulation in activated sludge during wastewater treatment[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1986, 28: 1637—1646
- [12] Benefield L D, Randall C W. (刑 建,段 宁,译).废水生物处理过程设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1984
- [13] Pirt S J. Principles of Microbe and Cell Cultivation [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1975:66—74
- [14] 朱明善,陈宏芳.热力学分析[M].北京:高等教育出版社,1992
- [15] 刘 雨,赵庆良,郑兴灿.生物膜法污水处理技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2000:81—98