

固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(IV)

——固定化生物累托石处理生活废水的反应动力学

孙家寿,张 蕾,陈伟亚,王 进,陈茂荣

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:固定化生物累托石用于生活污水处理更具普适性。根据试验结果,通过反应—扩散基本方程的计算表明:固定化生物累托石处理生活污水体系降解(COD)的过程是由基质扩散控制的,当颗粒粒径为3 mm时,氧浓度随着半径的减少而迅速下降,当半径在0~0.8 mm的范围内,微生物处于缺氧甚至厌氧状态。

关键词:生物累托石;生活污水;吸附机理;生物降解反应

中图分类号:X 703

文献标识码:A

0 引 言

微生物降解有机物是一种以生物酶为催化剂的生物化学反应。研究固定化生物累托石的反应动力学是为了确定各项因素,如进水浓度、进水量等对反应速度的影响,以便控制适当的环境条件,使反应能够在比较理想的速度下进行。反应动力学的研究有助于更好地了解反应机理、选择合适的工艺参数,因此,根据固定化生物累托石处理生活废水的试验结果,研究其反应动力学就显得非常重要。

1 生物降解动力学模型的建立与模型的拟合

单个固定化细胞颗粒可以看做是一个反应系统,在建立固定化生物累托石扩散—反应动力学方程时,根据文献^[1]可建立固定化生物累托石反应的动力学方程。

反应组分流入球壳薄层的量: $4\pi(r+dr)^2 D \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(c + \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right]$;反应组分流入球壳薄层的量: $4\pi r^2 D \frac{\partial c}{\partial r}$;球壳薄层内反应组分因反应而消耗的量: $\frac{4}{3}\pi[(r+dr)^3 - r^3]V$;球壳薄层内反应组分积累的量: $\frac{4}{3}\pi[(r+dr)^3 - r^3] \frac{\partial c}{\partial t}$ 。

球壳薄层内物料平衡可表示为:反应组分流入球壳薄层的量=反应组分流入球壳薄层的量+

球壳薄层内反应组分因反应而消耗的量+球壳薄层内反应组分积累的量。

由此得物料平衡方程为:

$$(r+dr)^2 D \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(c + \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] = r^2 D \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{3} [(r+dr)^3 - r^3] V + \frac{1}{3} [(r+dr)^3 - r^3] \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

由于扩散和反应处于稳态,所以

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

而 c 只是 r 的函数,即 $c=f(r)$,因此可以不必再写成偏微分的形式,将式(1)展开,并略去 dr 的高次项后,整理得下列形式:

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

式(2)为二阶常微分方程,要获得非零解,就需要两个边界条件:

$$\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0; c|_{r=R} = c_0, c_0 = K_p c_s$$

式(2)中, D 为基质在固定化生物累托石颗粒内的扩散系数 cm^2/d ; c 为固定化生物累托石颗粒内的基质浓度 mg/L ; V 为反应速率 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$; c_s 为颗粒所处溶液中的基质浓度 mg/L ; K_p 为分配系数; c_0 为固定化生物累托石颗粒表面处的基质浓度 mg/L 。

式(2)即为球型的扩散—反应动力学方程,当固定化生物累托石制成其他形状(如圆柱状、片状、管状等)时,物料衡算方程式都可表示为式(3),然后根据边界条件把方程解出。

收稿日期:2007-11-13

基金项目:湖北省科技厅国际重点合作项目(2005CA008)。

作者简介:孙家寿(1946-),男,侗族,湖南通道人,教授,研究方向:环境材料的研制与应用。

$$D \nabla^2 c_A = K_v f(c_A) \quad (3)$$

对于不同几何形状的颗粒,可采用不同的坐标系下 ∇^2 算符的表达形式. 对于球形固定化生物累托石,选用球坐标系,则式(3)可写为

$$D \left(\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) = K_v f(c_A) = V \quad (4)$$

其边界条件为: $r=R$ 时 $c=c_{A,0}$; $r=0$ 时 $\frac{dc}{dr}=0$. 可以看出,式(2)与式(4)形式完全相同.

为简化数学问题,进行无因次化,无因次变量定义为

$$Y = \frac{c}{c_0} \quad X = \frac{r}{R} \quad (5)$$

将式(5)代入式(2)并整理得

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY}{dX} = \frac{R^2}{Dc_0} V = V \quad (6)$$

其边界条件为: $Y|_{X=1} = 1$; $\frac{dY}{dX}|_{X=0} = 0$. 假若 V 满足 Monod 方程,则

$$V = V_m \frac{c}{K_s + c} \quad (7)$$

式(7)中, E 为微生物浓度 mg/L ; V_m 为基质的最大反应速率 $\text{mg}/(\text{mg} \cdot \text{L})$; c 为固定化生物累托石颗粒内基质质量浓度 mg/L ; K_s 为反应速率常数.

将式(7)代入式(6)得

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY}{dX} = \frac{R^2 V_m c E}{D c_0 K_s + c} \quad (8)$$

$$\text{令} \quad \varphi = R \sqrt{\frac{V K_s}{D}} E \quad (9)$$

$$\beta = \frac{c_0}{K_s}$$

则式(8)变为

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY}{dX} = \varphi^2 \frac{Y}{1 + \beta Y} \quad (10)$$

其边界条件为: $Y|_{X=1} = 1$; $\frac{dY}{dX}|_{X=0} = 0$

φ 称为蒂勒模数 (Thiele modulus), 它是表示反应速率和扩散速率之比的一个无因次数, 根据其大小可以区别过程的控制步骤. $\varphi \gg 1$ 表明扩散是控制步骤, φ 小, 则反应速率是控制步骤. 参数 β 的大小可反映速率偏离一级动力学的程度. 若 β 很大, 即 $c_0 \gg K_s$, 则固定化生物累托石颗粒内的反应接近零级动力学, 若 β 较小, 则接近一级动力学.

根据上述求解过程进行模型拟合, 取反应速率常数 $K_s = 50 \text{ mg/L}$, 基质在固定化颗粒内的扩散系数 $D = 0.218 \text{ cm}^2/\text{d}$, 分配系数 $K_p = 0.9$, 基质的最大反应速率 $V_m = 0.32 \text{ mg}/(\text{mg} \cdot \text{h})$, 微生物浓度 $E = 10 \text{ g/L}$, 固定化颗粒半径 $r = 3 \text{ mm}$. 利用

Runge-Kutta 法对式 (3) 求解数值, 计算固定化生物累托石降解模拟生活废水的反应-扩散方程式, 得到固定化生物累托石颗粒内基质浓度分布情况如图 1 所示.

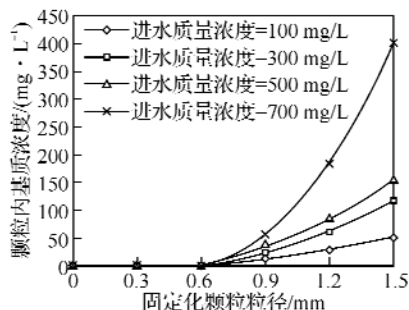


图 1 基质浓度分布图情况

Fig. 1 The distribution of substrate concentration

由图 1 知, 固定化生物累托石对模拟生活废水的降解由动力学控制转向扩散控制. 基质浓度随着半径的减少而迅速下降, 固定化生物累托石颗粒中心的微生物处于贫营养状态, 而且进水浓度越高, 颗粒中心的有机物浓度也越高, 但相差不多. 该现象可以用来解释包埋体系受外界环境影响小、抗冲击负荷能力强的原因. 因此, 活性污泥经固定化后, 对有机物的承受能力有明显的提高.

2 固定化生物累托石内容氧传递过程

在微生物代谢过程中, 物质的传递是个重要因素, 特别是好氧微生物需要不断供给充足的氧气, 以满足其新陈代谢的需要. 对于需氧的微生物反应, 氧气首先要从气相通过扩散进入液相, 进而又经过在液相中的扩散进入固体内部进行呼吸反应, 因此氧气在包埋活性污泥内传递时既有供氧方面的阻力, 又有耗氧方面的阻力. 在分析包埋颗粒中氧气的传递过程, 本研究建立了氧气的扩散模型^[2]. 假设包埋颗粒的半径为 R , 密度为 ρ , 取半径为 r , 厚度为 dr 的球壳微元进行稳态时的物料衡算, 扩散模型如下:

$$\left(-D \frac{dc}{dr} 4\pi r^2 \right) \Big|_r - \left(-D \frac{dc}{dr} 4\pi r^2 \right) \Big|_{r+dr} = Q_{O_2} \rho 4\pi r^2 dr \quad (11)$$

式(11)中: D 为氧气在包埋颗粒内的扩散系数, c 为半径 r 处的氧浓度, Q_{O_2} 为微生物的比耗氧速率.

将式(11)整理后得:

$$\frac{D \left(r^2 \frac{dc}{dr} \Big|_{r+dr} - r^2 \frac{dc}{dr} \Big|_r \right)}{dr} = r^2 Q_{O_2} \rho \quad (12)$$

当 $dr \rightarrow 0$ 时, 式(12)变为:

$$D \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc}{dr} \right) = r^2 Q_{O_2} \rho$$

因此,

$$D \left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) = Q_{O_2} \rho \quad (13)$$

假设包埋活性污泥的比耗氧速率与氧浓度的关系遵从 Monod 方程:

$$Q_{O_2} = \frac{(Q_{O_2})_m c}{K_m + c} \quad (14)$$

式(14)中: $(Q_{O_2})_m$ 为最大比耗氧速率, K_m 为米氏常数.

将式(14)代入式(13)得

$$D \left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) = \rho \frac{(Q_{O_2})_m c}{K_m + c} \quad (15)$$

其边界条件为: $c|_{r=R} = c_b$; $\frac{dc}{dr}|_{r=0} = 0$

式(15)即为固定化生物累托石内氧气传递模型.

取固定化生物累托石的半径 $r=3$ mm, 扩散系数 $D=0.16$ cm²/d, 微生物密度 $\rho=0.75$ kg/m³, 细胞的比耗氧速率 $(Q_{O_2})_m=3.0 \times 10^{-3}$ mol/(kg·g), $K_m=0.9$. 利用数值方法对上述微分方程求解, 得到氧气在该颗粒内的浓度分布情况如图2所示.

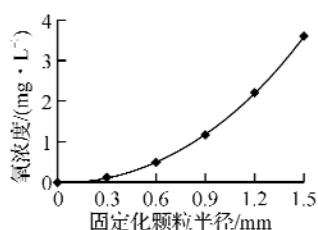


图2 固定化颗粒内氧气的浓度分布图

Fig. 2 The distribution of oxygen concentration at immobilized particle

由图2可以看出,氧气的浓度随着半径的减少而迅速下降,在粒径为3 mm颗粒内,当半径在0~0.8 mm的范围内,微生物处于缺氧状态甚至厌氧状态.该现象的原因是:PVA凝胶传质阻力较大,导致氧在包埋颗粒内的传输受到较大程度的制约.因此,如何保证固定化微生物供氧效果是今后设计和运行控制中需要考虑的一个重要问题.

3 结 语

根据反应-扩散基础方程式的计算结果表明:无论是固定化体系还是组合体系,它们降解COD的过程都是由动力学控制转向基质扩散控制,氧浓度随着半径的减少而迅速下降,颗粒粒径为3 mm时,当半径在0~0.8 mm的范围内,微生物处于缺氧状态甚至厌氧状态.

固定化生物累托石在实验室中连续曝气3个月,未见颗粒解体,但处理效果有所降低;因累托石是一种优良的保肥土壤^[3],常常作为化肥的载体;固定化生物累托石处理废水后,其间存在大量的有机物,可作为肥料使用.

参考文献:

- [1] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 60-64.
- [2] Luis Gtorres. Production and characterization of a calginate biocatalgst for removal of phenol and chlorophenols from wastewater [J]. Process Biochemistry, 1998, 33(6): 625-634.
- [3] 姚 琦, 汪昌秀, 赵连强. 世界稀有矿物“累托石”介绍[J]. 矿产与地质, 2001, (8): 264-266.

Study on treating dispersing estate sewage by immobilized pillared clay mineral materials:

Reaction kinetic of the treatment on sewage by immobilized biological rectorite

SUN Jia-shou, ZHANG Lei, CHEN Wei-ya, WANG Jin, CHEN Mao-rong

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper demanstrated that the ability of the immobilized biological rectorite adapt to the sewage is strong. After immobilization, there is little effect of environmental factors such as temperature, influent concentration, pII value on sewage. This shows that the immobilized system's ability to adapt to the environment is strong and the treatment of sewage by immobilized biological rectorite is common and feasible.

Key words: biological rectorite; sewage; mechanism of the adsorption; biodegradation of the reaction

本文编辑: 萧 宁