活性污泥絮体内传质阻力对反应速率的影响

车　武
(北京建筑工程学院)

用活性污泥法处理废水，当曝气设备有足够的供氧能力，而且反应器内搅拌充分时，氧和底物在絮体外部的传质速率不构成对反应速率的控制．本文讨论活性污泥絮体内部的传质阻力对反应速率的影响．

一、有关评价的数学模式

数学模式的建立是根据以下几点假定[1]:

1. 絮体被近似地看作球体，其中的细胞是均匀分布的．

2. 细胞对底物的降解速率符合 Monod 关系式:

$$V' = -\frac{1}{C_a}\cdot\frac{dC}{dt} = \frac{V'_{max}C}{k_s + C} \qquad (1)$$

式中，V' 为比反应速率 (h^{-1})，C_a 为活性污泥的活性细胞浓度 (mg/cm³)，C 为底物的浓度 (mg/cm³)，t 为反应时间 (h)，V_{max} 为最大比反应速率 (h^{-1})，k_s 为米门常数(mg/cm³)．

在低底物浓度时，可表达为一级反应:

$$\frac{dC}{dt} = -kC_aC \qquad (2)$$

式中，k 为一级反应速率常数 (cm³/mgh)．

3. 絮体表面的底物浓度近似等于液相中的底物浓度．

4. 底物在絮体内部的传质属于分子扩散，服从 Fick 扩散定律:

$$F = -D_s\frac{dC}{dr} \qquad (3)$$

式中，F 为底物质量通量 (mg/cm²h)，D_s 为底物在絮体内的扩散系数 (cm²/h)，r 为球状絮体中心至絮体内任一点的距离 (cm)．

5. 稳态条件: $dC/dt = 0$．对絮体内任一厚为 dr 的薄层 (图 1) 建立物料平衡，可得:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} = \frac{\rho_a}{D_s}\frac{V'_{max}C}{k_s + C} \qquad (4)$$

式中，ρ_a 为单位体积活性污泥中活性细胞的质量 (mg/cm³)．

低底物浓度时，上式可简化为:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} = \frac{\rho_a}{D_s}kC \qquad (5)$$

由边界条件:

$$\begin{cases} r = 0, & dC/dr = 0 \\ r = R, & C = C_e \end{cases}$$

求得(5)式的解析解[2]:

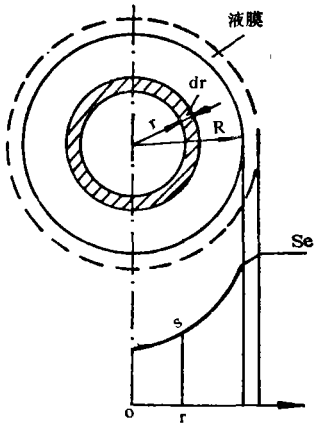

图 1　活性污泥絮体理想模型

[8] Antonio, H. M. et al., *Atmospheric Environment*, 12, 2407 (1978).
[9] 藤村满，桥本芳一，日本，化学会誌，(6)，902 (1977).
[10] Pierce, Ronald C. and Morris Katz, *Environ. Sci. Technol.*, 9(4), 347 (1975).
[11] 松下秀鹤等，化学分析，30(6)，362(1981).
[12] 富田绢子，大気污染研究，10(6)，742(1976).

$$C = C_e \frac{R}{r} \frac{\mathrm{sh}\left(r\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}\right)}{\mathrm{sh}\left(R\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}\right)} \tag{6}$$

式中，R 为絮体的半径 (cm)，C_e 为液相中的底物浓度 (mg/cm³)．(6) 式即半径为 R 的球状絮体内底物浓度的分布函数．

因为絮体内的反应速率应等于底物从絮体表面向内的传质速率，因此，半径为 R 的单个污泥絮体的实际反应速率为：

$$V = AF = 4\pi R^2 D_s \left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=R}$$

$$= 4\pi R^2 D_s S_e \sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}} \left(\frac{1}{\mathrm{th}\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}R} - \frac{1}{\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}R}\right) \tag{7}$$

式中，V 为半径为 R 的单个絮体的反应速率 (mg/h)，A 为半径为 R 的絮体的外表面积 (cm²)．

当不考虑絮体的内传质阻力时，絮体内的底物浓度梯度为零，底物浓度就等于液相中的浓度 C_e，半径为 R 的单个絮体的反应速率则为：

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a k C_e \tag{8}$$

式中，V_0 为无内传质阻力时，半径为 R 的单个絮体的反应速率 (mg/h)．

用有效系数来反映内传质阻力对反应速率的影响，其定义为：

$$\eta = \frac{\text{底物的实际降解速率}}{\text{无内传质阻力时底物的降解速率}} \tag{9}$$

式中，η 为有效系数(%)．

对具有均一半径 R 的污泥絮体，其有效系数为：

$$\eta = \frac{V}{V_0}$$

$$= \frac{3}{R}\frac{1}{\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}}\left(\frac{1}{\mathrm{th}\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}R} - \frac{1}{\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}R}\right)$$

$$= \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\mathrm{th}\,\phi} - \frac{1}{\phi}\right) \tag{10}$$

式中，ϕ 为无因次内扩散模数，$\phi = R\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}$．

ϕ 是表征内传质阻力对反应速率影响的重要参数，图 2 是有效系数 η 与参数 ϕ 的关系．其物理意义是：由于絮体内传质阻力的存在，在污泥絮体内部形成底物或氧的浓度梯度，使絮体中心一定区域内的细胞受到底物或氧的限制，反应速率受到影响．絮体粒径越大，细胞的代谢速率越快(k 值越大)，底物或氧的传质速率越慢(D_s 值越小)，这种影响也越明显，在一定条件下，k、ρ_a 和 D_s 可视为常数，有效系数就直接受絮体颗粒大小的影响．

考虑到实际的活性污泥法反应体系中，包括各种粒径的污泥絮体，现以 V_i 表示任一半径为 R_i 的絮体的反应速率，则体系中活性污泥的总反应速率为：

$$V = \sum_{i=1}^{\infty} n_i V_i$$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} n_i 4\pi R_i^2 D_s C_e \sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}} \cdot \left(\frac{1}{\mathrm{th}\,\phi_i} - \frac{1}{\phi_i}\right) \tag{11}$$

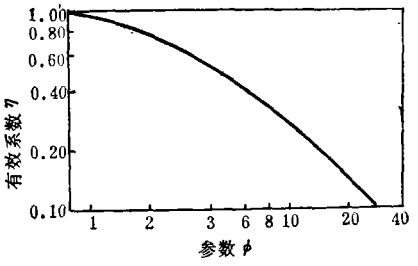

图 2　均一粒径球状絮体的 η-ϕ 关系

式中，V 为反应体系中絮体的总反应速率 (mg/h)，n_i 为半径为 R_i 的絮体的个数，V_i 为半径为 R_i 的絮体的反应速率．相应地有：

$$V_0 = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \frac{4}{3}\pi R_i^3 \rho_a k C_e \tag{12}$$

式中，V_0 为无内传质阻力时反应体系中絮体的总反应速率 (mg/h).

反应器中活性污泥的有效系数则为:

$$\eta = \frac{V}{V_0} = \frac{3\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i \phi_i \left(\frac{1}{\text{th}\,\phi_i} - \frac{1}{\phi_i}\right)}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i \phi_i^2} \quad (13)$$

实际上，测定活性污泥所有的 R_i 及其个数 n_i 是不可能的. 为此，按污泥絮体直径的大小 (μm) 分组计量. (13) 式可近似地改写为:

$$\eta = \frac{3\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j \phi_j \left(\frac{1}{\text{th}\,\phi_j}\left(\frac{1}{\text{th}\,\phi_j} - \frac{1}{\phi_j}\right)\right)}{\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j \phi_j^2}$$

$$(j = 1, 2, 3\cdots) \quad (14)$$

式中，E_j 为显微计数第 j 组的个数与总数的百分比 (%) ($E_j = N_j/N$)，ϕ_j 为第 j 组絮体的内扩散模数，R_j 为第 j 组絮体的半径中值.

二、测 试 方 法

1. 污泥絮体大小的计数

首先用玻璃管 ($d \geqslant 4$ mm) 取样于烧杯中，对污泥混合液进行适当稀释，以便观测. 然后再取稀释样于载玻片上，加盖玻片，置于显微镜下观察. 每次所计絮体总数为 150—200 左右. 计数时，直径小于 5 微米的絮体忽略不计，对形态不规则的絮体，根据传质的方向划分为几个絮体分别计数.

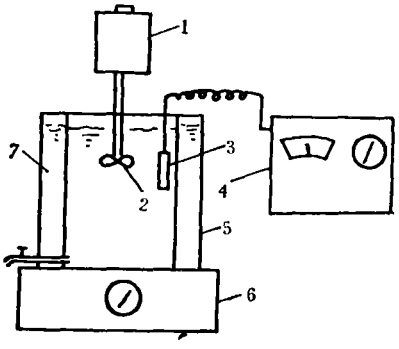

图 3　间歇式反应装置

1. 变速搅拌机; 2. 叶轮; 3. DO 探头; 4. DO 测定仪; 5. 反应器; 6. 加热器; 7. 恒温水浴.

2. 活性污泥对底物降解速率的测定

采用图 3 所示的间歇式反应器，容积为 1 升，用叶轮的转速来控制反应器中的混合强度. 每次试验保持相同的水质、水温等条件; 测定反应器中的MLVSS和污泥絮体的大小; 以一定的时间间隔取样测定混合液上清液中的底物浓度 (在 4000rpm 转速下离心三分钟). 然后按一级反应方程式统计计算底物的降解速率常数.

三、结 果 及 讨 论

对实际的活性污泥反应体系，(14)式中的 R_j 是一变量. 因此要直接建立图 2 所示的 η-ϕ_j 关系，来考查絮体内传质阻力对反应速率的影响是有困难的.

根据对絮体计数结果的统计分析，发现用一平均半径代表污泥絮体的大小，并不能很好地反映絮体内传质阻力的大小. 图 4 是其中两次计数的直方图 (每一粒径组絮体的体积以粒径中值按球体计算). 为了反映体系中粒径大的絮体个数小，但它占污泥总体积百分数大的特性，设想引进一参数 E_{30V}，并建立该参数与有效系数 η 的关系，来考查实际活性污泥系统中，絮体内传质阻力对反应速率的影响. E_{30V} 的定义是，直径大于 30μm 的污泥絮体的体积占总体积的百分数.

用 (14) 式计算污泥的有效系数，需先确定式中的常数 D_s、k 及 ρ_a 的值. 据文献所载[3]，氧和葡萄糖在生物絮体中的扩散系数一般在 10^{-5}—10^{-7} (cm²/s)数量级范围; 城市污水 BOD 的 k = 0.0168—0.0281 (l/mgh). 本文选用 $D_s = 3.0 \times 10^{-6}$(cm²/s)、$\rho_a = 0.3$(g/cm³)[4]、k = 0.005、0.020、0.030(l/mgh)，分别计算(表 1). 把表 1 中的 ϕ_j 分别代入 (14) 式得:

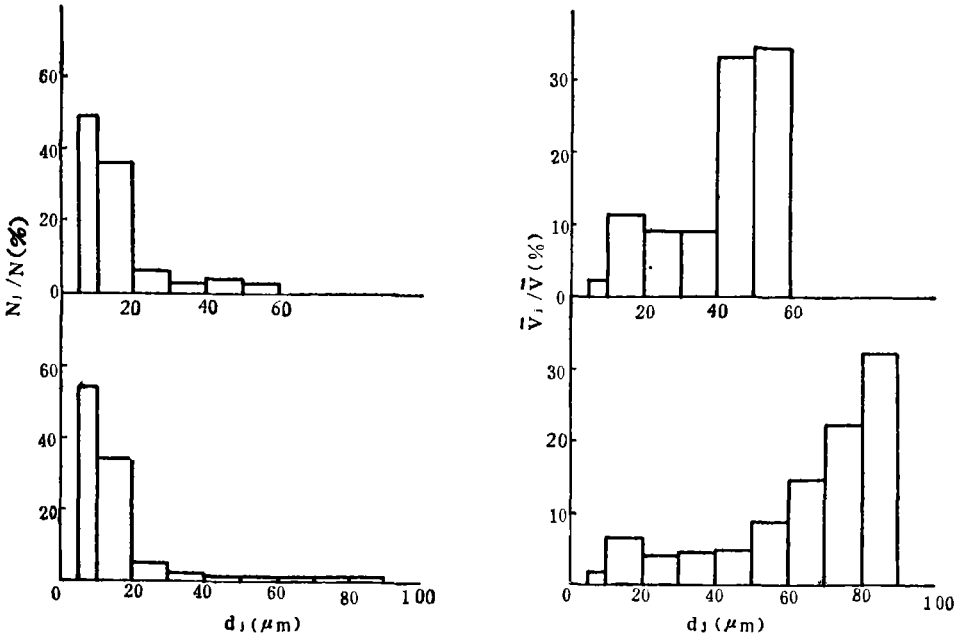

图 4　不同粒径活性污泥絮体的个数分布及体积分布直方图

表 1　无因次参数 ϕ_j 的计算表

常　数	数　值	$\phi_j = R_j\sqrt{\frac{k\rho_a}{D_s}}10^{-4}$
D_s(cm²/h) ρ_a k	1.1×10⁻² 3.0×10² 5	3.7×10⁻²R_j
同上	1.1×10⁻² 3.0×10² 20	7.4×10⁻²R_j
同上	1.1×10⁻² 3.0×10² 30	9.0×10⁻²R_j

$$\eta = \frac{3\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j^2\left(\frac{1}{\text{th}\,3.7\times10^{-2}R_j} - \frac{10^2}{3.7R_j}\right)}{3.7\times10^{-2}\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j^3} \tag{15}$$

$$\eta = \frac{3\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j^2\left(\frac{1}{\text{th}\,7.4\times10^{-2}R_j} - \frac{10^2}{7.4R_j}\right)}{7.4\times10^{-2}\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j^3} \tag{16}$$

$$\eta = \frac{3\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j^2\left(\frac{1}{\text{th}\,9.0\times10^{-2}R} - \frac{10^2}{9.0R_j}\right)}{9.0\times10^{-2}\sum_{j=1}^{\infty} E_j R_j^3} \tag{17}$$

把每次计数结果的一组 R_j、E_j 值分别代入(15)—(17)式，计算 η 值，并求得每次计数结果的 E_{30V} 值，得到 $\eta - E_{30V}$ 的关系(图 5)。

图 6 是在图 3 所示的试验条件下，污泥的 E_{30V} 值对溶解性 COD 降解速率常数 k_c 的影响，从另一方面反映了絮体内传质阻力对反应速率的影响。

对实际的活性污泥法系统，只要先确定 k、D_s 和 ρ_a 值，就可通过测定污泥絮体的大小分布，求得 E_{30V} 值，然后从 $\eta - E_{30V}$ 关系曲线来分析系统中反应速率所受到的影响。如 η 较小，可考虑加强反应器内的搅动，减少大粒径的污泥絮体，加快底物或氧的传质速度。问题是，目前还缺乏测定 D_s 及 ρ_a 的可靠方法。对不同的底物没有代表性的有机物指标(COD、BOD_5 的 D_s 值)来测定，这有待于研究。在活性污泥生化动力学模式中似应考虑

有效系数这一因素。

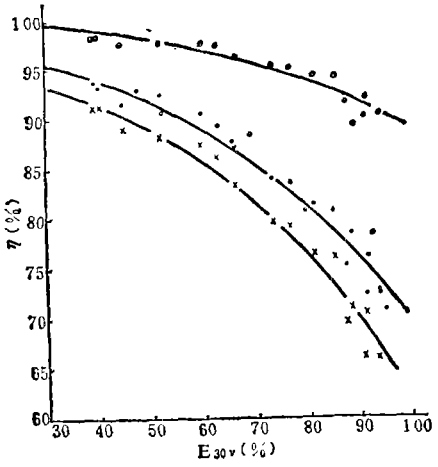

图 5　活性污泥有效系数与参数 E_{30V} 的关系
○——$\eta=(1.012-0.222E_{30V}^2)^{1/2}$，相关系数$=-0.947$ ($\phi_j=3.7\times10^{-2}R_j$).
●——$\eta=(0.953-0.461E_{30V}^2)^{1/2}$，相关系数$=-0.979$ ($\phi_j=7.4\times10^{-2}R_j$).
×——$\eta=(0.901-0.531E_{30V}^2)^{1/2}$，相关系数$=-0.978$ ($\phi_j=9.0\times10^{-2}R_j$).

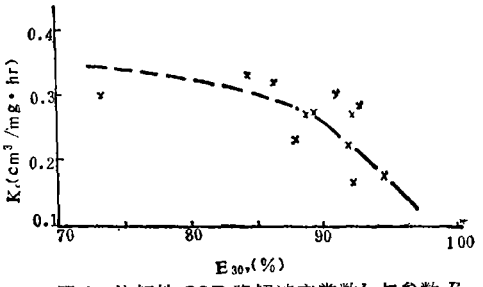

图 6　溶解性 COD 降解速率常数k_c与参数 E_{30V} 的关系搅拌速度 $n=600$—3000rpm，水温 $T=18\pm1$℃，MLVSS 为 1g/l 左右($k_c=0.16-0.33$，相关系数$=0.90$—0.99).

参 考 文 献

[1] La Motta. et al., *J. Envir. Eng. Div. ASCE*, EE4, 655—673 (1979).

[2] 陈甘棠　梁玉衡，化学反应技术基础，237 页，科学技术出版社，上海，1978 年.

[3] Matson, J. V. and W. G. Charcklis, *Water Research*, **10**, 877—885 (1976).

[4] Ngian, K. F. et al., *Biotech. Bioeng.*, **19**, 1733—1784 (1977).

包头地区大气氟化物环境质量标准的研究

——植物基准实验

孔庆芳　张志强　王　现

(包头市环境保护科学研究所)

自 1968 年以来，包头市大气氟污染给包头地区农牧业生产带来很大损失。为了有效地控制污染，减少对农业的危害，我们在1982 年至 1983 年进行了氟化物大气环境质量标准的研究。根据资料介绍[1]，建立氟化物空气质量基准需用三个基准值，即：植物含氟量、大气含氟量、植物受害度(坏死、失绿)。本试验目的在于探讨这些基准值。

一、方法和材料

(一) 实验点的选择

1982 年在包头主要氟污染源——包钢西向（下风向）65 公里范围内设立了七个实验点，各点距包钢距离（km）分别是：宋家壕 1.5，哈业脑包 5.7，乌兰计 12，哈业胡同 22，和顺庄 35.5，百彦花 46，公庙子 65。对