水力学条件对硫酸盐还原菌生物膜传质的影响*

常晓雷 康 勇** 李 峰 姚 心
(天津大学化工学院, 天津, 300072)

摘 要 针对自行设计的硫酸盐还原菌(SRB)生物膜反应器, 以底物去除反映生物膜传质, 考察了水力学条件对 SRB生物膜传质的影响. 发现底物比去除速率随水力停留时间(HRT)增大呈指数衰减趋势降低, 当 HRT从 4.3h增大至 26h时, 底物比去除速率降低约 11倍; 在低流速下($\mu_b < 0.01 cm \cdot s^{-1}$), 液相表面流速与 SRB生物膜传质速率间呈线性正比关系; 确定了 SRB生物膜底物比去除速率与 HRT以及液相流速间的经验方程.

关键词 硫酸盐还原菌, 生物膜, 水力学, 传质.

硫酸盐还原菌(SRB)可以用来处理含重金属离子的酸性废水[1—4]. SRB生物膜法是处理该类废水的前沿技术, 相对于 SRB活性污泥法, SRB生物膜法具有操作简便、稳定性高、污泥残余量少和抗冲击负荷能力强等优点[5].

本实验针对单一种类的脱硫弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*) SRB生物膜, 考察了水力学条件对 SRB生物膜传质的影响.

1 材料和方法

1.1 实验方法

厌氧污泥取自华北制药集团环境研究所废水处理车间. SRB细菌的富集培养、保存及活化方法参见文献[6]. 废水在培养基[7]的基础上, 调节硫酸钠及乳酸钠用量, 以改变硫酸根浓度与 COD浓度, 保证 $[COD]/[SO_4^{2-}]$ 在 2—2.5, pH在 6.5—7之间.

采用自行设计的连续式夹套厌氧生物反应器 (容积为 820ml, 填充生物膜载体后有效容积为 720ml, 瓶口以胶塞密封, 导气管将反应产气导出后由氢氧化钠溶液吸收), 废水经蠕动泵由反应器下部进液口进入, 上部出液口流出, 循环水浴通过反应器夹套, 以保证反应器内温度为 35±1℃. 生物膜载体采用特制磨砂载玻片 (规格为 50×20×2mm与 50×10×2mm两种), 以便细菌更好地附着, 生物膜载体在反应器内靠载体架支撑, 载体架材质为有机玻璃 (规格为: (50×50×50)×200mm), 每层间距为 8mm, 载体平放在载体架各层上. 每个反应器中共放有 44片玻璃载体, 其中两种规格载体各占一半, 即生物膜载体表面积为 $6.6 \times 10^4 mm^2$.

将摆放好载体的载体架垂直放入反应器内, 加入培养基, 将富集培养过的细菌按体积比 7%接种到反应器中, 即每个反应器中接种 SRB菌液量为 50ml 续批加入培养基反复培养, 以便使细菌迅速适应反应器内环境, 每隔 12h检测 SO_4^{2-} 浓度并观察生物膜结膜情况, 当在相当长时间内 SO_4^{2-} 浓度下降速率恒定, 并且生物膜覆盖整个载体表面时, 说明生物膜已基本成熟, 开始进入实验考察阶段, 每 12h检测并记录 SO_4^{2-} 浓度, 待出液 SO_4^{2-} 浓度基本稳定后改变流速继续考察.

1.2 测试方法

用硫酸根离子测定仪(HI93751意大利哈纳仪器公司)测定 SO_4^{2-} 的浓度, 测量精度为 $1 mg \cdot L^{-1}$, 测量范围为 0—150 $mg \cdot L^{-1}$; COD-571型化学需氧量分析仪(上海雷磁仪器厂)测量 COD, 测量范围 0—1500 $mg \cdot L^{-1}$; 奥林巴斯 Fluoview FV-1000激光共聚焦扫描显微镜观测 SRB生物膜形貌及厚度.

2006年 7月 2日收稿.
* 国家自然科学基金资助项目 C20106014 ** 通讯联系人, 电话: 022-27408813; E-mail ykang@tju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 HRT对出液 SO_4^{2-} 浓度的影响

在 $[SO_4^{2-}]$ = 1050mg·Γ^{-1}，[COD] = 2200—2900 mg·Γ^{-1}的条件下，考察水力停留时间 (HRT) 分别为 26h、18h、15h、12h、9h、7.2h、6.3h、5.5h和 4.3h时 SO_4^{2-} 浓度，将稳态下各出液 SO_4^{2-} 浓度 (以下简称出液浓度) 的检测值作算术平均，得到稳态下不同 HRT 下的出液浓度平均值，出液浓度与 HRT 的关系如图 1所示.

由图 1可以看出，最高出液浓度的 HRT = 26h，出液浓度稳定在 507 mg·Γ^{-1}；最低浓度出现在 HRT = 6.3h，出液浓度稳定在 0. HRT 在 26h—6.3h之间时，出液 SO_4^{2-} 浓度随 HRT的减小即流速的增大而降低，直至降为 0. 此后则随 HRT的减小开始上升. 出现这种现象的原因是流速的增大减小了膜外边界层的厚度，进而减小了膜外传质阻力，提高了 SRB生物膜的传质速率. 当 HRT = 6.3h时，SRB生物膜传质速率与膜内生化反应速率相等，所以出液浓度为 0. 当 HRT < 6.3h时，流速的增大对生物膜传质速率的提高无法抵消底物负荷量的增大，即底物负荷超过了生物膜的传质能力，所以出液中底物浓度又开始上升. 进一步证实了在该 SRB生物膜厚度下，相对于生化反应来说，底物扩散过程是整个底物去除过程的控制步骤，即生物膜传质速率低于生化反应速率.

2.2 HRT对 SO_4^{2-} 去除速率的影响

对于整个反应器来说，SO_4^{2-} 的去除速率可由进、出液浓度差与 HRT的比值来计算:

$$V_s = (C_{si} - C_{so})/HRT \quad (1)$$

式中，V_s为 SO_4^{2-} 的去除速率，mg·Γ^{-1}·h^{-1}；C_{si}为进液 SO_4^{2-} 浓度，mg·Γ^{-1}；C_{so}为出液 SO_4^{2-} 浓度，mg·Γ^{-1}.

根据式 (1) 计算出不同 HRT下的 V_s值，作 V_s与 HRT曲线，结果如图 2所示. 随着 HRT的增大，SO_4^{2-} 去除速率基本呈指数衰减趋势减小. 对数据点进行指数衰减拟合，得到 SO_4^{2-} 去除速率与 HRT关系的经验方程:

$$V_s = 416.48\exp(-HRT/6.03) + 19.96 \quad (2)$$

从图 2可以看出，理论拟合曲线与实际曲线吻合的相当好，相关系数 R^2 = 0.99558

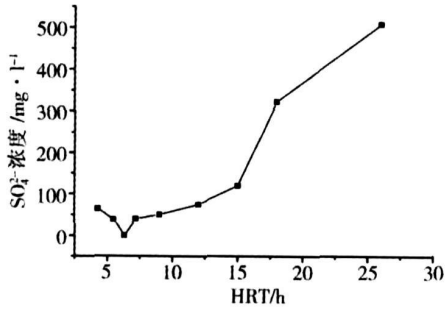

图 1 出液 SO_4^{2-} 浓度与 HRT 关系

Fig. 1 Relationship between effluent SO_4^{2-} concentration and HRT

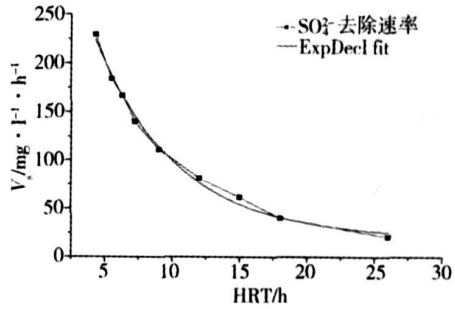

图 2 V_s 与 HRT 关系图

Fig. 2 Relationship between V_s and HRT

2.3 HRT对底物比去除速率的影响

为了得到更为普遍意义上 HRT对 SRB生物膜底物去除速率的影响，需要考察 HRT与单位体积 SRB生物膜底物去除速率，即底物比去除速率 (R_s)的关系. 由于生物膜表面并非严格平滑，而是存在一定的粗糙度与孔洞，在常用的一维扩散-反应理论[8]中，实际生物膜表面积 A_b可由载体表面积 A_0 代替的假设存在一定的问题，鉴于此，本实验在计算过程中引入 SRB生物膜表面结构系数 α，即实际生物膜表面积可由下式计算:

$$A_b = \alpha A_0$$

式中，A_b为 SRB生物膜实际总表面积，m^2；A_0为 SRB生物膜载体总表面积，m^2；α为 SRB生物膜表面结构系数，无量纲，α= 1.2.

底物比去除速率 R_s可由下式确定:

$$R_s = V \cdot V_s / V_b$$

式中，R_s为底物比去除速率，$mg \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$；$V$为反应器的有效容积，L；$V_s$为底物去除速率，$mg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$；$V_b$为生物膜总体积，$m^3$.

R_s的变化趋势与 V_s的变化趋势相同. 当 HRT从 26h降低至 4.3h时，底物比去除速率提高了约 11倍. 与图 3类似，对计算所得各数据点按指数衰减拟合，其拟合方程为:

$$R_s = [94.36\exp(-HRT/6.06) + 4.47] \times 10^5 \quad (3)$$

由数据分析可知，拟合方程的相关系数 $R^2 = 0.99664$，具有相当高的可靠性，因此，方程 (3)可以用来模拟较低流速下 HRT与单位体积 SRB生物膜底物去除速率间的关系.

2.4 生物膜表面液相流速对底物比去除速率的影响

利用 FLUENT™软件对反应器内的流动情况进行模拟，发现较高液相流速 ($> 2 \times 10^{-2}$ cm·s^{-1})主要集中在载体以外的边缘区域，流经载体表面的速度相对较小，虽然不同高度载体上的表面流速不尽相同，但差别并非太大 (基本在一个数量级以内)，可以取各载体表面主体流速的平均值作为考察表面流速对 SRB生物膜传质影响的分析参数. 将不同 HRT下流经各层 SRB生物膜表面的液相主体流速做平均值，结果如表 1所示.

表 1 不同 HRT下 SRB生物膜表面液相平均主体流速 (μ_b)

Table 1 Average liquid velocity on SRB biofilm surface under different HRT

HRT/h	26	18	15	12	9	7.2	6.3	5.5	4.3
μ_b($\times 10^{-3}$)/cm·s^{-1}	1.74	2.65	3.03	3.78	5.05	6.30	7.18	8.29	10.4

对底物比去除速率 R_s与液相主体流速 μ_b各数据点作图并进行回归，得到如下经验方程:

$$R_s = 5.51 \times 10^{-1} \mu_b - 3.49 \times 10^2 \quad (4)$$

由经验方程可知，底物比去除速率随着 SRB生物膜表面液相流速的增大呈线性趋势增大，方程 (4) 表征了在低流速下 ($\mu_b < 0.01$ cm·s^{-1}) 底物比去除速率与 SRB生物膜表面液相流速间的关系，相关系数 $R = 0.99618$ ($R_{0.995} = 0.83594$)，该方程可靠程度较高，可以作为 SRB生物膜法水处理技术应用的参考. 由此可见，液相表面流速对 SRB生物膜底物比去除速率有非常重要的影响，低流速下两者基本呈线性正比关系，由于底物去除速率直接反映了 SRB生物膜传质速率，因此，液相表面流速与生物膜传质速率间也应该成类似关系.

3 结论

相对于生化反应来说，SRB生物膜内传质过程是底物去除的控制步骤. 水力学条件对 SRB生物膜传质有重大的影响: 底物去除速率和底物比去除速率随着 HRT的增大呈指数衰减趋势减小，当 HRT从 26h降至 4.3h时，底物比去除速率，即 SRB生物膜传质速率提高了约 11倍; 在低流速下 ($\mu_b < 0.01$ cm·s^{-1})，液相表面流速与生物膜传质速率呈线性正比关系，两者间的经验方程为: $R_s = 5.51 \times 10^{-1} \mu_b - 3.49 \times 10^2$.

参 考 文 献

[1] Tony J, David L P. Removal of Sulfate and Heavy Metals by Sulfate Reducing Bacteria in Short-term Bench Scale Upflow Anaerobic Packed Bed Reactor Runs [J]. *Wat Res*, 2003, **37**: 3379—3389

[2] Tabak H H, Govind R, Advances in Biotreatment of Acid Mine Drainage and Biorecovery of Metals: 2 Membrane Bioreactor System for Sulfate Reduction [J]. *Biodegration*, 2003, **14**: 437—452

[3] Tsukamoto T K, Killion H A, Miller G C. Column Experiments for Microbiological Treatment of Acidmine Drainage: Low-Temperature, Low-pH and Matrix Investigations [J]. *Wat Res*, 2004, **38**: 1405—1418

[4] 马晓航，贾小明，赵宇华，用硫酸盐还原菌处理重金属废水的研究 [J]. 微生物学杂志，2003，**23**(1)：36—39
[5] Zhu S M，Chen S L，Impacts of Reynolds Number on Nitrification Biofilm Kinetics [J]. *Aquacultural Engineering*，2001，**24**：213—229
[6] 冯颖，康勇，孔琦等，硫酸盐生物还原的温度效应及 Fe^0的强化作用 [J]，水处理技术，2005，**31**(7)：27—31
[7] SY/T 0532-93，中华人民共和国石油天然气行业标准，油田注水细菌分析方法 [S]. 1994
[8] 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，2000，60—71

IMPACTS OF HYDRODYNAMICS ON MASS TRANSFER IN SULFATE-REDUCING BACTERIA BIOFILM

CHANG Xiao-lei　　*KANG Yong*　　*LI Feng*
(School of Chemical Engineering and Technology of Tianjin University，Tianjin，300072，China)

ABSTRACT

Impacts of hydrodynamics on sulfate-reducing bacteria (SRB) biofilm mass transfer was investigated based on own-designed bioreactor，using substrate removal reflects biofilm mass transfer. The results showed that substrate specific removal rate declined exponentially with the increase of HRT，11 times lower when HRT increase from 4.3h to 26h，under low velocity ($\mu_b < 0.01 cm \cdot s^{-1}$)，liquid surface velocity showed direct proportion with SRB biofilm mass transfer rate，experimental equation was regressed for substrate specific removal rate，HRT and liquid velocity.

Keywords：sulfate-reducing bacteria；biofilm；hydrodynamics；mass transfer.