

HABR 反应器处理含糖浆废水的试验研究及动力学模型比较分析

汤敏 (重庆市江北区环境监测站, 重庆 404100)

摘要 [目的] 研究含糖浆废水的厌氧消化过程, 并比较 2 种不同动力学模型的预测效果。[方法] 设计一个 72 L 有效容积带有 6 个隔室的混合厌氧折流板反应器进行含糖浆废水消化试验, 温度为 25 ℃, 水力停留时间(HRT)为 6 h、16 h、24 h、72 h 和 120 h, 进入废水 COD 浓度恒定为 10 000 mg/L。[结果] 试验表明不同隔室内 pH 随 HRT 增加而增加, 挥发性脂肪酸(VFA)浓度随 HRT 增加而降低。基于底物消耗的第一级动力学扩散模型及基于 Young 方程的修正模型预测有机物转化率, 前者平均误差为 1.75%, 而后者为 0.85%。[结论] 基于 Young 方程的修正模型预测有机物转化率有更好的预测试验效果。

关键词 厌氧消化; 混合式厌氧折流板反应器; 动力学模型; 有机物去除效率

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)08-208-03

Experimental Research and Dynamics Models Comparison of Wastewater Treatment Containing Molasses with HABR Reactor

TANG Min (Chongqing Jiangbei Environmental Monitoring Station, Chongqing 404100)

Abstract [Objective] The research aimed to study the anaerobic digestion process of molasses and to compare the prediction effects of two kinds of dynamic model. [Method] A modeling of the anaerobic digestion process of molasses was conducted in a 72 L hybrid anaerobic baffled reactor with six compartments at an operating temperature of 25 ℃. Five gradients of hydraulic retention time (HRT, 6, 16, 24, 72 and 120 h) were studied at a constant influent COD concentration of 10 000 mg/L. Two different kinetic models were evaluated and compared to predict the organic matter removal efficiency or fractional conversion. [Result] The results showed that in different compartments, pH increased along with the increase of HRT, while the contents of volatile fatty acids decreased along with the increase of HRT. The relative errors of the two models as the first-order kinetic diffusion model and the model based on the Young equation were 1.75% and 0.85%, respectively. [Conclusion] This research proved that the model based on the Young equation had better effects than the first-order kinetic diffusion model in the prediction of the organic matter removal efficiency.

Key words Anaerobic digestion; Hybrid anaerobic baffled reactor; Dynamic model; Organic matter removal efficiency

厌氧生物处理^[1] (简称厌氧消化)是在无氧条件下,通过多种微生物的协同作用来对废水中有机物进行降解处理的一种无害化处理方法,且稳定性较好。在厌氧消化过程中,废水中很复杂的有机物质被转化或分解为简单稳定的化合物,同时还能释放大量可利用能量^[2-3]。主要为甲烷,为可燃气体,可回收利用。同时,另一部分有机物(很少)被转化合成成为微生物细胞组成所需要物质,故厌氧法相对好氧法来讲,污泥的增长量要少得多^[4]。在过去的 10 年中,厌氧工艺已经获得了普及,已经有许多工业废水处理成功的应用案例^[4-6]。废水中有机物的厌氧消化过程是涉及到多种微生物生理类群的生物化学反应^[7]。考虑到许多厌氧微生物增长速度缓慢,特别是产烷菌的增长速度缓慢,设计一种高效的反应器必须是停留时间长,生物反应器损失非常小。提高厌氧消化的技术挑战在于增加细菌活性以及具有良好的混合性,以确保细胞和其底物之间的接触率高^[4-6]。

厌氧折流板反应器^[8] (ABR)由几个挡板的隔室组成,其中废水被运到隔室底部后向上流经厌氧污泥床。在该研究中,混合厌氧折流板(HABR)反应器或多级生物反应器中有 6 个室隔室。此反应器结构可以被认为是在厌氧折流板反应器(ABR)和上流式厌氧固定床(UAFB)系统的组合。上流式厌氧过滤器是为完成废水通过大量的生物固体接触过程的。在反应器中生物物质附着在介质的表面的生物膜上,截留介质在基质中,使其成为颗粒物或絮状物。在废水进入时,可溶性有机化合物传递给该生物物质以及扩散到絮状物表面,有机

物被转换为中间产物和终产物。因此, HABR 的主要性能是:降低污泥产量和厌氧分解代谢的各个阶段之间部分分离的能力。这种反应器构型的最大优点为其能纵向分开酸化物质和甲烷,使得反应器中表现为一个两相系统^[9-10]。

动力学研究^[11,12]是再现厌氧过程的操作行为和理解生物降解的代谢途径,它对研究厌氧消化过程非常有帮助,同时节省时间和费用。然而,由于厌氧系统中大量的未知变量的影响,新的可靠的有机物厌氧降解模型很难突破^[13-15]。例如,由于复杂的不溶性底物的水解取决于许多不同的参数,如粒径、生产的酶、pH 和温度,很难通过可靠的动力学来描述整个厌氧过程中^[11,16]。Xing 等^[17]介绍了基于葡萄糖为中间物的厌氧消化模型,它的反应器为周期厌氧带有挡板的反应器(PABR),每个隔室被视为两个可变的容积相互作用的部分,但总体积恒定。该模型成功地预测了有机负荷率逐渐增加的反应器的性能。而基于以葡萄糖为底物的用于预测 PABR 的运行状况的动力学模型被研究总结。该模型的关键假设是,一个 PABR 的水力特性相当于在系列 CSTRs 提供有关溶解的物质的行为。该模型无论是对恒定和可变负荷率,都能充分地预测该葡萄糖供给 PABR 的试验运行状况,也被用来检查该反应器中的操作条件的函数的性能。Young^[12]介绍了另一种动力学模型(Young 模型),是用来说明一个 4 室的 ABR 反应器的性能的。该研究中这项工作的主要目的是在厌氧处理含糖浆废水(糖浆为碳的来源)时比较两个不同的动力学模型,即基于一阶的底物消耗扩散模型与修正 Young 模型的动力学模型。

1 材料与方法

1.1 试验装置 该混合厌氧折流板反应器由总工作容积为

作者简介 汤敏(1980-),女,安徽固镇人,工程师,硕士,从事水处理技术及环境监测研究。

收稿日期 2015-01-29

72 L 的反应器分成 6 个隔离室组成。6 个隔离室分别由几个尺寸相同的有机玻璃制成,一个隔离室 12 L,且气体聚集空间为 0.75 L。反应器内的折流板被用来引导废水中的上流模式,它逐个通过隔室,每个隔室形成的填充床使用拉西环作为媒介来支持生物膜。拉西环填料:金属材料,直径 12 mm;高度 25 mm;壁厚为 0.8 mm;表面积为 $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$;85% 的孔隙率。

填充床的孔隙率为 85%,固定床放置到从反应器的底部 40 cm 的高度。床在固定后维持 75% 的孔隙率。反应器恒温处理保持水温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。每个隔室上设置膜取样口提取样品进行分析。反应器试验装置示意图见图 1。

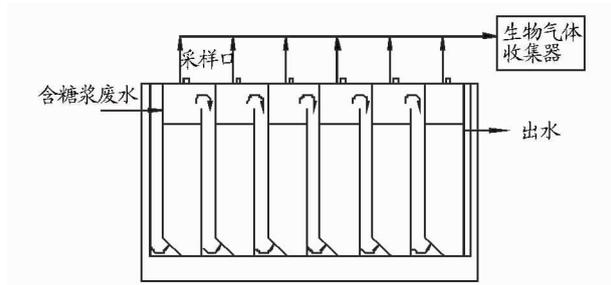


图 1 反应器试验装置原理示意

1.2 含糖浆废水处理试验 在反应器中加入废糖浆作为碳源。糖浆的各组分含量见表 1。在启动期间,磷酸铵、尿素用作磷和氮的来源。开始阶段的 COD:N:P 比为 100:5:1,当条件达到稳态时,COD:N:P 比变更为 350:5:1。pH 维持在 7.4 左右。

表 1 废糖浆水主要组分明细

序号	项目	数值
1	COD	10 290 mg/L
2	BOD ₅	3 250 mg/L
3	TP	10 mg/L
4	氨氮	10 mg/L
5	pH	7.4
6	TS/VS	1.5

在反应器中用作接种物的微生物是来自试验中的厌氧氨氧化 (ANAMMOX) - 厌氧流化床反应器 (AFBR) 系统的污泥。

该反应器最初接种约 30 L 厌氧污泥。接种物:TN 1 650 mg/L,氨氮 893 mg/L,乙酸 210 mg/L,总固体含量为 54 g/L,挥发性固体含量 89 g/L,CaCO₃ 5 g/L,pH 为 6.4。

该反应器的操作达到稳定状态后,该生物反应器水力停留时间增加,并且评估系统的性能。在 10 000 mg/L 的恒定进水 COD 浓度情况下,对 5 个水力停留时间 (6、16、24、72 和 120 h) 进行研究。

1.3 测定方法 COD 浓度用半微量法测定。这种方法对于高浓度盐度、高浓度有机质含量以及含氮化合物样品的 COD 测定是非常有效的,在总 VFA 浓度的样品中采用滴定法进行分析。BOD 按照标准方法测定。每日液体样品被取出并在 13 000 r/min 下离心 8 min,直到获得澄清的上清液。

2 结果与分析

2.1 反应器分析 图 2 为不同隔室内的 pH 随 HRTs 的变化规律。可以看出,pH 随 HRTs 增加而增加,厌氧消化过程

充分后 pH 趋于稳定。隔室 1 和 2 中,HRTs 为 6 h、16 h 时,酸化程度强于甲烷化生成,而这种情况也发生在 3 隔室中 HRTs 为 6 h 时。而隔室 3、4、5 和 6 中,且 HRTs 为 72 h、120 h 时,pH 都高于 7.2。

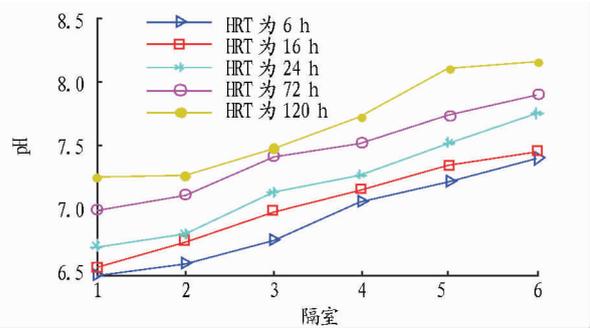


图 2 不同隔室内的 pH 随 HRTs 的变化规律

图 3 表示总挥发性脂肪酸浓度的变化规律。通过对所有 HRTs 研究可知,TVFA 从第一到第六隔室会逐步下降。而在产乙酸菌的生长速率较高和产甲烷菌还没有足够成长的早期阶段,TVFA 很高。但随着时间(一旦稳态条件下得以实现)并伴随产甲烷菌的生长的增加,TVFA 会随着 HRT 的增加而下降,同时 TVFA 在所有隔室都会下降。在 HRTs 为 24、72 和 120 h 以及隔室 4 之后,该总挥发性脂肪酸浓度非常低,可显示出这时的有机物几乎完全转化为甲烷。在前两个隔室内且 HRTs 为 6 h、16 h 时,该总挥发性脂肪酸浓度超过 2 000 mg/L。这表明,通过降低糖浆和生物量之间的接触时间,TVFA 转化为最终产品几率变小,出水中 COD 也基本构成了挥发性脂肪酸。

2.2 动力学方程 有机物去除效率是指 COD 消除与化学需氧量供给的量之间的比值。图 3 显示了有机物去除率 (X) 与 HRT (h) 的变化。因为反应器中有 6 个隔室 (相当于 6 个阶段),每个阶段包括一个局部停留时间和一个局部转换率。因此,试验总样本数为 30 个 (6 个阶段 \times 5 局部水力停留时间/阶段) (见图 4)。可以看出,在 0 ~ 20 h 的时间中,伴随着水力停留时间的增加有机物急剧转化,转化速度较快。水力停留时间超过 20 h 以上,转化速度较慢并朝着一个渐近值逼近,而没有达到水力停留时间为 120 h 时的总的转化值。这个事实说明了一部分的底物是不会发生生物厌氧降解的。以下是通过对 HABR 有机物去除效率的预测,对两个不同的模型 (扩散模型和基于修正的 Young 模型) 进行评价和比较。

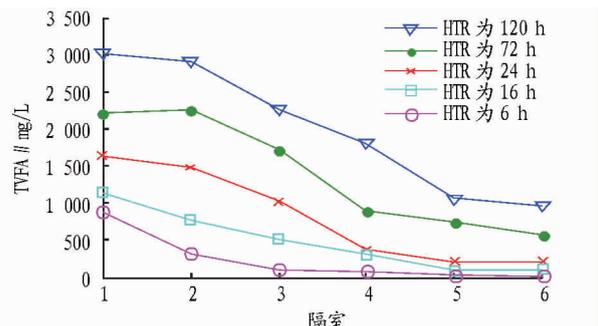


图 3 不同隔室内的 TVFA 值随 HRTs 的变化规律

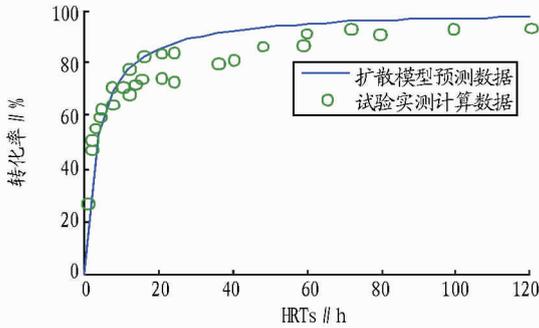


图4 扩散模型预测转化率与试验所得转化率随 HRTs 的变化规律

2.2.1 一级动力学为底物消耗的扩散模型。对于一个复杂的系统数学模型,例如在该工作中的两个整体动力学和流动模式的影响的过程中,有必要做某些假定,允许统一的模型精度来允许协调模型精度的可能的用途。公式(1)为提出的模型方程^[16]:

$$-rs = kS/(K_s + S) \quad (1)$$

其中, rs 是底物消耗率, S 是底物浓度, k 为动力学常数, K_s 为饱和常数。对于低底物浓度, $K_s \gg S$,公式(1)减少到一阶方程:

$$-rs = k_1 * S \quad (2)$$

其中, k_1 是一阶动力学常数。

方程(1)之前已经提出了有高浓度悬浮固体含量的废水中的厌氧消化过程,这需要在其水解步骤之前酸化^[18-19]。描述反应器的每个隔间内的生物反应,有必要知道动力学方程以及流动模式。它的流动被认为可能表现为一种理想的一个活塞流。这是合理的假设,该真实流量必须表现为介于完全搅拌和活塞式流动之间。

这种情况大致可以由扩散模型来描述。假设一阶的底物消耗动力学,提出了有机物转化率的计算公式如下:

$$X = 1 - [4a \exp\left[\frac{K}{2}\right] / (1+a)^2 \exp\left[a \frac{K}{2}\right] - (1-a)^2 \exp\left(-a \frac{K}{2}\right)] \quad (3)$$

其中,

$$1/K = D/(uL) \quad (4)$$

$$a = [1 + 4k_1 HRT/K]^{0.5} \quad (5)$$

其中, X 表示转化率, u 为线速度, L 为所述生物反应器长度, D 为扩散常数, HRT 为水力停留时间,并且 k_1 为一级反应速率常数。 $[D/(u \cdot L)]$ 是无量纲的离散数据,其值是在反应器混合水平其几何结构之间的函数。它的逆数 $[(u \cdot L)/D]$ 被称为沛克莱数。根据计算, k_1 和 $[D/(u \cdot L)]$ 值计算分别为 0.28 h^{-1} 和45。

由图4可知,仅仅部分转化率高于0.8,试验和理论之间的转换值误差很小。这些误差可能是由于内源性代谢所引起的COD增加而产生的,而这会使得试验的转化率降低。根据全部的水力停留时间下试验数据和理论值之间的对比来验证扩散模型(一级动力学)的正确性。

计算该模型下所有试验数据和模拟数据的误差值,为1.75%。计算公式如下:

$$\varepsilon = [\sum (X_{\text{试验}} - X_{\text{model}}) / X_{\text{试验}}]^{1/2} / N \quad (6)$$

式中, $X_{\text{试验}}$ 为试验实测计算,公式见式(3), X_{model} 为模型预测数据, N 为试验样本数。

这表明该模型代表HABR的性能的适用性较好,因此,动力学模型可表示不同的微生物种群或参与厌氧过程中微生物群落的活性。

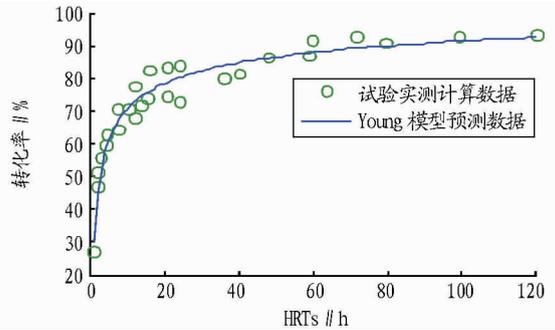


图5 Young 模型预测转化率与试验所得转化率随 HRTs 的变化规律

2.2.2 修正的 Young 模型。最后,得到的试验结果进行了拟合,得到以下经验公式,其表示 Young 模型的修正模型^[14]:

$$X = a(1 - b/HRT^c) \quad (7)$$

其中, a 、 b 和 c 是非线性调整的经验常数,通过对试验数据(X_{exp} , HRT_{exp})用最小二乘法拟合得到。求得: $a = 1.11$, $b = 0.81$, $c = 0.27$ 。图5表示具有使用修正 Young 模型得到的理论曲线与试验转化率数据之间的比较。计算试验所得的转化率与由式(7)所求得的理论值进行比较,平均相对误差为0.85%,故拟合结果较好。这意味着,相比用一级动力学的分散模型,该模型的相对误差低得多(前者2%,后者0.85%)。此外,Young 模型具有3个调整数学参数,而分散体模型只有一个参数,具有更高的调节参数的数量,更好的调节能力。因此,在提出的两种模型中,修正 Young 模型具有比扩散模型的更好的适应性。因此,修改后的 Young 模型会比扩散模型更适合来预测不同操作条件下该反应器的性能。

3 结论

对于设计的混合折流厌氧反应器处理含糖浆废水的试验表明不同隔室内 pH 随 HRT 增加而增加,VFA 随 HRT 增加而降低,使用两种不同的动力学模型进行评估,即一级动力学为底物消耗的扩散模型和修改后的 Young 模型。对这些模型进行了在不同的水力停留时间对有机物的去除率的评估和比较。试验表明,扩散模型的平均相对误差为1.75%,而修正后的 Young 模型具有更好的效果,它的平均相对误差为0.85%。

参考文献

- [1] 马溪平. 厌氧微生物学与污水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 宣爱萍. 改进型厌氧折流板反应器运行性能研究[D]. 合肥: 安徽工业大学, 2005.
- [3] 张彬彬, 李艳菊, 王开春, 等. 厌氧折流板反应器-生物接触氧化组合工艺处理生活污水研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(8): 21-25.
- [4] MOSQUERA-CORRAL A, BELMAR A, DECAP J, et al. Anaerobic treatment of low-strength synthetic TCF effluents and biomass adhesion in fixed-bed systems[J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2008, 31: 535-540.

特征官能团基本都集中在 $1\ 200 \sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处,如在 $1\ 673$ 、 $1\ 619$ 、 $1\ 586$ 、 $1\ 537$ 、 $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 处都存在四环素的特征吸收峰。由此可知,四环素的化学结构中存在多个可解离的官能团,因此也表现出如图 6 所示的在不同 pH 下带不同电荷。其主要官能团是 $-\text{NH}_2$ 、不同 C 环上的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等。

在对比研究反应前后如图 7 所示的 HFO 红外光谱的变化时发现,在 HFO 吸附了 TC 后,在 $1\ 537$ 、 $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$ 处均存在吸收峰,这两个吸收峰分别是由于 HFO 吸附了 TC 后,TC 的 NH_2 (氨基化合物) 和 $\text{C}=\text{C}$ 骨架结构伸缩振动得到的。这也有力地证明了四环素吸附于 HFO 上。

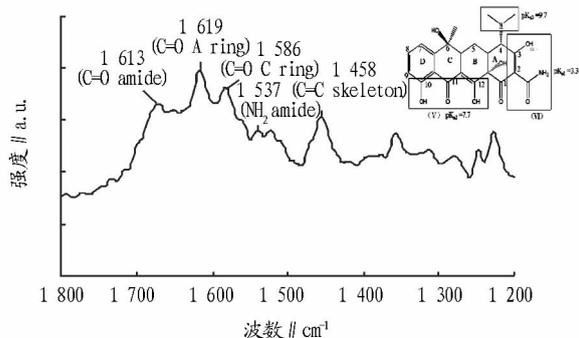


图 5 四环素标准物质的红外光谱图

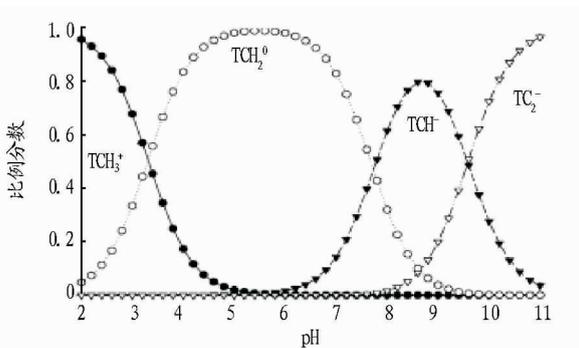


图 6 四环素在不同 pH 下的存在形态^[5]

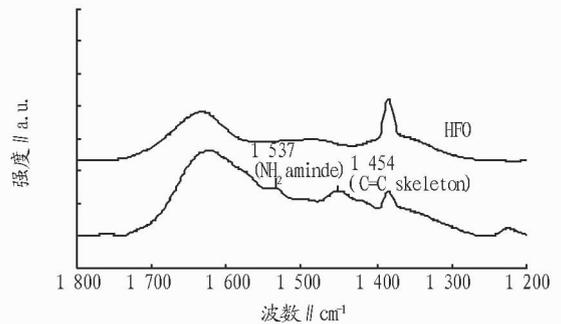


图 7 HFO 吸附四环素前后的红外光谱图

3 结论

(1) 经研究发现, HFO 由于本身较大的比表面积, 因此表现出良好的吸附性, 能有效地吸附去除水中的四环素。

(2) HFO 去除 TC 受到 pH 的影响, pH 在 3.6 至 6.5 期间, pH 对 HFO 去除四环素的影响并不明显, 在 $\text{pH} > 6.5$ 时发现, 随着 pH 的增大, TC 的去除率逐渐减小。

(3) 通过 HFO 吸附机理分析, HFO 吸附 TC 仅存在物理吸附, 并不存在化学吸附。

(4) 由于 HFO 制备较易, 对环境的影响较小, 且制备成本较低, 可以作为今后 TC 废水处理的有效吸附药剂。

参考文献

- [1] PAWELZICK H T, HÖPER H, NAU H, et al. A survey of the occurrence of various tetracyclines and sulfamethazine in sandy soils in northwestern Germany fertilized with liquid manure [C]//SETAC Euro 14th Annual Meeting, Prague, Czech Republic, 2004: 18–22.
- [2] 张树清. 规模化养殖畜禽粪有害成分测定及其无害化处理效果 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2004.
- [3] 潘寻, 黄伟伟, 强志民. 高效液相色谱-质谱联用法同步测定城市污水处理厂活性污泥中的多类抗生素残留 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(4): 448–452.
- [4] 万莹, 鲍艳宇. 四环素在土壤中的吸附与解吸以及镉在其中的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 85–90.
- [5] GU C, KARTHIKEYAN K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydroxides [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(8): 2660–2667.
- [6] GOLDBERG S, JOHNSTON C T J. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. J. Colloid Interface Sci, 2001, 234: 204–216.
- [7] DIAMANTIS V, AIVASIDIS A. Two-stage UASB design enables activated-sludge free treatment of easily biodegradable wastewater [J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2010, 33: 287–292.
- [8] MARTIN MA, DE LA RUBIA MA, MARTIN A, et al. Kinetic evaluation of the psychrophilic anaerobic digestion of synthetic domestic sewage using an upflow filter [J]. Bioresour Technol, 2010, 101: 131–137.
- [9] 杨学朝, 郑重. 厌氧折流板反应器-接触氧化工艺处理果汁废水 [J]. 环境污染与防治, 2008, 30(9): 90–92.
- [10] 王显胜, 黄继国, 邹东雷, 等. ABR-接触氧化-化学氧化组合工艺处理垃圾渗滤液方法研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 53–55, 69.
- [11] SKIADAS I V, GAVALA H N, LYBERATOS G. Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) based on the retaining factor concept [J]. Water Res, 2000, 34: 3725–3736.
- [12] BARBER W P, STUCKEY D C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review [J]. Water Res, 1999, 33: 1559–1578.
- [13] 张波, 陈金龙, 张炜铭, 等. 厌氧折流板反应器处理化纤厂棉浆粕综合废水的实验研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(3): 209–212.
- [14] YOUNG J C. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters [J]. Water Sci Technol, 1991, 24: 133–155.
- [15] 喻学敏, 许明, 周军, 等. 水力停留时间对厌氧折流式反应器处理印染废水运行效果影响的研究 [J]. 环境污染与防治, 2010, 32(4): 44–47.
- [16] 潘杨, 黄勇, 沈耀良, 等. 厌氧折流板反应器处理有机农业废水的实验研究 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(7): 504–507.
- [17] 吴慧芳, 孔火良, 王世和. 缺氧折流板反应器的流体及污泥颗粒运动分析 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31(4): 45–47.
- [18] 钟启俊. 折流板厌氧反应器 (ABR) 处理碱减量印染废水的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [19] XING J, BOOPATHY R, TILCHE A. Model evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor treating molasses wastewater [J]. Biomass Bioenergy, 1991, 5: 267–274.
- [20] 方战强, 陈晓雷, 成文, 等. SBR 降解动力学研究 [J]. 环境工程, 2009, 3(4): 659–653.
- [21] 王存政, 李建萍, 黄继国, 等. ABR 反应器基质降解动力学有关参数的实验研究 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2004, 34(S1): 149–151.

(上接第 210 页)