

二相 UASB 反应器处理草浆黑液动力学研究*

王 子 波

(华侨大学环境保护研究所, 泉州 362011)

摘要 采用二相 UASB 反应器处理碱法草浆黑液, 并对结果进行了动力学分析, 结果表明经过修正的 Monod 方程能够描述甲烷相基质的降解规律. 当酸化相进水 COD(化学耗氧量)为 7.550~11.981 g·L⁻¹, 甲烷相进水(酸化相出水)COD 为 5.059~8.835 g·L⁻¹ 时, 由模型计算得难厌氧生物降解物质为 1.316 gCOD·L⁻¹. 由此可知, 在本实验条件下甲烷相 COD 的最大去除率 E_{\max} = 85.11%.

关键词 二相 UASB 反应器, 动力学模型, 基质降解

分类号 X 793.3

废水生物处理的基本任务是去除基质, 微生物的生长只是基质去除的结果. 因此, 在废水生物处理中, 基质降解规律的研究就显得尤其重要. 利用二相 UASB 反应器对草浆黑液进行动力学方面的基础研究, 建立动力学模型并确定动力学常数, 为工程中实际应用提供依据.

1 基质降解动力学模型

基质(底物)降解的同时, 微生物在生长. 常用的微生物增长动力学关系式应推 Monod 方程式^[1], 即

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{(K_s + S)}, \quad (1)$$

式中 μ 为微生物比增长速度, μ_{\max} 为微生物最大比增长速度, K_s 为饱和常数, S 为基质浓度.

微生物的增长是基质降解的结果, 彼此之间存在定量的关系

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt}, \quad (2)$$

式中 X 为微生物(污泥)浓度(g·L⁻¹), Y 为产率系数.

基质比降解速度为

$$q = \frac{dS}{Xdt},$$

即

$$\mu = \frac{dX}{Xdt} = Y \frac{dS}{Xdt},$$

* 本文 1996-12-23 收到

$$\left. \begin{aligned} \mu &= Y \times q, \\ \mu_{\max} &= Y \times q_{\max}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

将式(3)代入式(1)得

$$q = q_{\max} \frac{S}{(K_s + S)}. \quad (4)$$

2 微生物生长动力学模型

基质降解是微生物(污泥)生长的必然结果,Heukelekian 等人通过废水生物处理的大量实验研究,提出了如下的方程式^[2,3]

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = Y\left(\frac{dS}{dt}\right)_u - K_d X, \quad (5)$$

式中 $\left(\frac{dX}{dt}\right)_g$ 为微生物净增长速度, $\left(\frac{dS}{dt}\right)_u$ 为基质降解速度, K_d 为衰减系数.

在 UASB 反应器中微生物生长相当慢,污泥量变化很小. 假定反应器为完全混合,污泥浓度为常数,对一个连续流的流通系统作微生物的物料衡算,式(5)可表示为

$$\frac{QX_e}{XV} = \frac{Y}{X} \times \frac{(S_0 - S)}{t} - K_d, \quad (6)$$

即
$$\frac{1}{\theta} = \frac{n(S_0 - S)}{t} - K_d, \quad (7)$$

式中 $\theta = XV/QX_e$ 为污泥停留时间(d), X_e 为出水 SS 的浓度($g \cdot L^{-1}$), t 为基质停留时间(d), Q 为进水流量($L \cdot d^{-1}$), S_0 为进水基质 COD($g \cdot L^{-1}$), S 为出水基质 COD($g \cdot L^{-1}$), V 为反应器有效体积(L), $n = Y/X$ 为常数. 用 $1/\theta$ 和 $(S_0 - S)/t$ 作图,可求得动力学常数 K_d 和 n .

3 试验方法和结果

取某造纸厂草浆黑液,加工业 H_2SO_4 酸化析出木质素,用石灰乳调 pH=5.5~6.0,测得溶液中 COD 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为 $7.550 \sim 11.980 g \cdot L^{-1}$ 和 $4.906 \sim 5.500 g \cdot L^{-1}$.

二相 UASB 反应器,均用有机玻璃制成. 酸化相为不带三相分离器的升流式反应器,体积 8.87 L; 甲烷相为升流式厌氧污泥床,体积 28.75 L,酸化相、甲烷相均置于同一恒温箱内,温度 $(35.5 \pm 1) ^\circ C$,试验结果如表 1 所示. 表中 t 为甲烷相基质停留时间, L_0 为酸化相进水基质 COD, S_0 为甲烷相进水基质 COD 度, S 为甲烷相出水基质 COD, G_a 为酸化相产气量, G_b 为甲烷相产气量, Q 为进水流量, I_a 为酸化相产气率, I_b 为甲烷相产气率.

表 1 二相 UASB 反应器试验结果

$Q/L \cdot d^{-1}$	t/d	$L_0/g \cdot L^{-1}$	$S_0/g \cdot L^{-1}$	$S/g \cdot L^{-1}$	$G_a/L \cdot d^{-1}$	$G_b/L \cdot d^{-1}$	$I_a/L \cdot g^{-1}$	$I_b/L \cdot g^{-1}$
50	0.575	8.154	5.708	2.516	38.95	76.60	0.32	0.48
50	0.575	10.052	7.251	2.717	42.35	106.52	0.30	0.47
50	0.575	11.022	8.012	2.872	42.70	115.62	0.28	0.45
50	0.575	11.215	8.275	2.915	46.55	128.61	0.32	0.48
51	0.564	8.415	5.471	2.525	35.05	67.61	0.23	0.45

续表 1

$Q/L \cdot d^{-1}$	t/d	$L_0/g \cdot L^{-1}$	$S_0/g \cdot L^{-1}$	$S/g \cdot L^{-1}$	$G_a/L \cdot d^{-1}$	$G_b/L \cdot d^{-1}$	$I_a/L \cdot g^{-1}$	$I_b/L \cdot g^{-1}$
51	0.564	10.055	7.285	2.762	46.11	106.11	0.33	0.46
51	0.564	10.295	7.005	2.792	46.98	96.68	0.28	0.45
51	0.564	9.468	6.344	2.501	44.01	88.19	0.28	0.45
48	0.599	11.663	8.426	2.985	55.03	122.74	0.35	0.47
48	0.599	11.251	8.225	2.925	50.94	114.48	0.35	0.45
48	0.599	7.550	5.059	2.189	37.15	69.90	0.31	0.51
48	0.599	9.533	6.673	2.760	40.30	88.27	0.29	0.47
48	0.599	8.918	5.796	2.662	38.25	69.18	0.25	0.46
48	0.599	11.981	8.835	2.917	51.00	127.82	0.34	0.45
49	0.587	8.353	6.431	2.379	28.90	91.33	0.31	0.46
49	0.587	8.312	6.225	2.357	28.10	85.29	0.28	0.45
49	0.587	9.901	6.634	2.772	48.03	90.83	0.30	0.48
49	0.587	9.755	6.829	2.595	37.28	99.08	0.26	0.48
49	0.587	10.162	7.288	2.764	41.43	101.97	0.29	0.46
49	0.587	10.558	7.512	2.768	46.51	109.25	0.31	0.47

从表 1 看出,甲烷相产气率在 $0.5 L \cdot g^{-1}$ 上下波动,基本符合理论值. 实验结果说明,由于酸化相的存在,甲烷相反应器运行较稳定.

3.1 基质中难降解有机物浓度计算

黑液成分复杂,除了可被厌氧生物降解的低分子有机物外,还有难厌氧生物降解的物质. 在应用 Monod 方程时,应考虑这部分物质的浓度(S_n).

通常认为有机物的降解速度符合一级反应^[4]

$$-\frac{dS}{dt} = KS, \quad (8)$$

其中 K 为基质降解速度常数(d^{-1}).

式(8)可写成

$$-\frac{dS}{dt} = K(S - S_n), \quad (9)$$

当反应器中物料处于完全混合状态时,式(9)变为

$$\frac{(S_0 - S)}{t} = K(S - S_n). \quad (10)$$

利用表 1 数据对 $(S_0 - S)/t$ 和 S 进行一元线性回归,得动力学方程式

$$\frac{(S_0 - S)}{t} = 5.355S - 7.046, \quad (11)$$

相关系数 $r=0.7931$, 检验 r 值有无显著意义^[5]. 按 $t = |r| \sqrt{(n-2)/(1-r^2)}$ 公式计算 t 值, 可得 $t=5.524$, 查 t 值表, 则 $t_{0.01(18)}=2.55$, 即 $t > t_{0.01(18)}=2.55$, 所以式(11)线性相关. 由式(11)可知 $S_n=1.316 g \cdot L^{-1}$.

3.2 甲烷相 Monod 方程

当基质中存在难降解的有机物时, Monod 方程修正为

$$q = q_{\max} \frac{(S - S_n)}{K_s + (S - S_n)}, \quad (12)$$

厌氧消化过程反应器内污泥量变化很小,假定污泥浓度不变,式(12)可写成

$$-\frac{dS}{dt} = Xq_{\max} \frac{(S - S_n)}{K_s + (S - S_n)}, \quad (13)$$

由于沼气的搅拌作用,可假定 UASB 反应器为稳态完全混合,则

$$\frac{(S_0 - S)}{t} = \frac{U(S - S_n)}{K_s + (S - S_n)}, \quad (14)$$

式中 $U = Xq_{\max}$, 其它符号同前.

将式(14)取倒数,可得

$$\frac{t}{(S_0 - S)} = \frac{K_s}{U} \times \frac{1}{(S - S_n)} + \frac{1}{U}. \quad (15)$$

利用表 1 数据,对 $t/(S_0 - S)$ 和 $1/(S - S_n)$ 一元线性回归,可得甲烷相 Monod 方程为

$$\frac{t}{(S_0 - S)} = 0.164 \frac{1}{(S - S_n)} + 0.0189, \quad (16)$$

相关系数 $r = 0.7428$, 检验 r 值有无显著意义⁽⁵⁾. 按 $t = |r|[(n-2)/(1-r^2)]^{1/2}$ 公式计算 t 值, 可得 $t = 4.707$. 查 t 值表知 $t_{0.01(18)} = 2.55$, 即 $t > t_{0.01(18)} = 2.55$, 所以式(16)线性相关, $K_s = 8.677$.

3.3 污泥生长动力学

甲烷相污泥浓度可通过测定反应器不同高度的 SS 浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 如表 2 所示. 表中 C_i 为反应器不同高度的 SS 浓度, 反应器高度 H 为 200 cm, h_i 为取样口高度.

表 2 SS 沿反应器高度分布数据

h_i/cm	0	19	38	57	75	93	110	127	145	160	200
$C_i/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	82.1	76.3	72.7	67.3	64.5	38.5	34.6	31.7	29.7	25.5	0.0

甲烷相反应器污泥浓度 $X = \frac{\sum h_i C_i}{H} = 45.42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 表 3 为甲烷相污泥生长关联数据表.

表 3 甲烷相污泥生长关联数据

$Q/\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$	$X_c/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	θ/d	$1/\theta$	$(S_0 - S)/t$
50	1.0478	24.93	0.04011	5.551
50	1.9600	13.33	0.07502	7.885
50	1.7015	15.35	0.06515	8.939
50	1.7519	14.91	0.06707	9.322
51	0.8992	28.47	0.03513	5.223
51	1.6281	15.73	0.06357	8.020
51	1.6425	15.59	0.06414	7.470
51	1.2201	20.99	0.04764	6.796
48	1.7005	16.00	0.06250	9.084
48	1.6950	16.05	0.06231	8.848
48	1.2245	22.22	0.04501	4.791
48	1.2547	21.68	0.04613	6.533
48	0.9824	27.69	0.03611	5.232

续表 3

$Q/L \cdot d^{-1}$	$X_c/g \cdot L^{-1}$	θ/d	$1/\theta$	$(S_0 - S)/t$
48	1.360 8	19.99	0.050 03	9.880
49	1.230 1	21.67	0.046 15	6.903
49	1.250 2	23.34	0.042 85	6.559
49	1.288 7	20.68	0.048 36	6.579
49	1.301 5	20.48	0.048 83	7.213
49	1.636 8	16.28	0.061 43	7.707
49	1.658 1	16.07	0.062 23	8.082

利用表 3 数据,对 $1/\theta$ 和 $(S_0 - S)/t$ 作一元线性回归分析,得动力学方程

$$\frac{1}{\theta} = 0.005\ 931 \frac{(S_0 - S)}{t} - 0.010\ 01, \quad (17)$$

相关系数 $r=0.756\ 4$, 检验 r 值有无显著意义^[5]. 按 $t = |r|[(n-2)/(1-r^2)]^{1/2}$ 公式计算 t 值, 得 $t=4.91$. 查 t 值表可知 $t_{0.01(18)}=2.55$, 即 $t > t_{0.01(18)}=2.55$, 所以式(17)线性相关.

从式(17)得 $n=0.005\ 931$, $K_d=0.010\ 01\ (d^{-1})$, $Y=0.269\ 4$.

3.4 产气动力学

二相 UASB 反应器的运行基本上是连续、稳态的过程,产气量正比于基质(底物)的降解,可以建立如下产气动力学模型

$$G = M(S_0 - S)Q + b, \quad (18)$$

利用表 1 有关数据进行回归分析,就可得到酸化相、甲烷相动力学模型.

(1) 酸化相产气动力学模型

$$G_a = 0.284(L_0 - S_0)Q + 2.095, \quad (19)$$

相关系数 $r=0.755\ 2$, 检验 r 值有无显著意义^[5]. 经计算 $t=4.98$, 查 t 值表,得 $t_{0.01(18)}=2.55$, 即 $t > t_{0.01(18)}=2.55$, 所以式(20)线性相关.

(2) 甲烷相产气动力学模型

$$G_b = 0.444(S_0 - S)Q + 4.212. \quad (20)$$

相关系数 $r=0.989\ 3$, 同理得 $t=28.76 > t_{0.01(18)}=2.55$, 式(20)线性相关性较好.

4 结论

在本实验条件下,取得如下的结论.

(1) 二相 UASB 反应器处理析出木质素的草浆黑液时,甲烷相过程动力学可用 Monod 方程的修正式表示为

$$\frac{t}{(S_0 - S)} = 0.164 \frac{1}{(S - S_n)} + 0.018\ 9,$$

本试验 $S_n=1.316\ g \cdot L^{-1}$.

(2) 甲烷相污泥生长动力学可用下式描述,即

$$\frac{1}{\theta} = 0.005\ 931 \frac{(S_0 - S)}{t} - 0.010\ 01.$$

(3) 二相 UASB 反应器中酸化相、甲烷相产气动力学模型,经回归分析实验数据,结果分

别为

$$G_a = 0.284(L_0 - S_0)Q + 2.095.$$

$$G_b = 0.444(S_0 - S)Q + 4.212.$$

(4) 甲烷相微生物(污泥)增长率 Y 为 $0.2694 \text{ gSS} \cdot (\text{gCOD})^{-1}$.

(5) 甲烷相反应器产气率在 $0.5 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 上下波动,基本符合理论值,反应器运行较稳定.

(6) 二相 UASB 反应器的酸化相进水 COD 为 $7.550 \sim 11.981 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲烷相进水(酸化相出水)COD 为 $5.059 \sim 8.835 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 用甲烷相数据关联得到难降解物质的 COD 为 $S_n = 1.316 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 理论上甲烷相最大 COD 去除率 E_{\max} 为 85.11% , S_n 值较小,主要是黑液进入反应器前已酸化预处理,大部分难降解的物质已被除去.

参 考 文 献

- 1 顾夏声. 废水处理数学模式. 北京:清华大学出版社,1982. 51~52
- 2 秦麟源. 废水生物处理. 上海:同济大学出版社,1989. 58~59
- 3 拉里 D 贝, 克里福德 W 兰. 废水生物处理过程设计. 邢建等译. 北京:中国建筑工业出版社, 1984. 56~57
- 4 严煦世. 水和废水技术研究. 北京:中国建筑工业出版社,1992. 363~370
- 5 奚旦立, 刘秀英, 郭安然等. 环境监测. 北京:高等教育出版社,1987. 235~237

A Biokinetic Study of Treating Black Liquor of Alkaline Straw Pulp by Two-Phase UASB Reactor

Wang Zibo

(Inst. of Environ. Portect., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The black liquor of alkaline straw pulp was treated by adopting two-phase UASB reactor and the results were passed through a kinetic analysis. As shown by the results, the degradation of substrate in methane phase can be described by the modified Monod equation. When the influent in acidifying phase was in the concentration of $7.550 \sim 11.981 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the influent in methane phase (the effluent in acidifying phase) was in the concentration of $5.059 \sim 8.835 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the non-biodegradable materials were calculated from the model to be in a concentration of $1.316 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. As obtained therefrom, the maximal removal efficiency of COD in methane phase was 85.11% under the condition of this experiment.

Keywords two-phase UASB reactor, kinetic model, substrate degradation