EGSB 反应器的动力学模型研究 (1) ——模型的建立

左剑恶,凌雪峰,王妍春,顾夏声

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘 要:本文基于 Monod 方程,对膨胀颗粒污泥床(EGSB)反应器建立了动力学模型。该模型将厌氧体系中的微生物简化为两大类,即产酸菌和产甲烷菌,并考虑了其生长和衰亡的动力学过程;将厌氧消化过程简化为碳水化合物的发酵产酸、挥发性脂肪酸产甲烷两个子过程;还引入了厌氧缓冲体系中的各类物化平衡;在已知进水水质和有关运行参数的条件下,模型可以预测出 EGSB反应器出水 COD和 VFA 浓度、反应器内部 pH 值和碱度变化、沼气产量及气相组成。

关键字:动力学模型;数学模型;厌氧生物处理;EC&B 反应器

中图分类号: X703, S216.4 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 1166 (2003) 01 - 0003 - 05

A Study on Dynamic Model of an ECSB Reactor — : Modeling / Zno Jian e, Ling Xue feng, Wang Yan chun, et al. / (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract : Based on Monod equation, a dynamic model on ECSB reactor was developed in this paper. The model simplified the microor ganisms in anaerobic system as two genera, i.e., acidigens and methanogens whose growth and decay process were taken into account; and simplified the anaerobic digestion process into two sub - processes, i.e., acidification of carbohydrates and methane production from volatile fat acid. Also, the physic chemical equilibriums were introduced. Under the condition when influent quality and operation parameter were given, the model can predict effluent COD and VFA concentrations of ECSB reactor, internal pH value and change of at kalinity of the reactor, biogas yield and its composition.

Keywords: dynamic model; mathematic model; anaerobic treatment; ECSB reactor

符号与单位:

A:	出水碱度与进水碱度之差 $(meq L^{-1});$
A_{SO_4} , A	N :
	硫酸盐还原、有机氮降解引起的碱度变
	$\mathcal{U}(\text{meq } \mathbf{L}^{-1});$
C _i :	某组分在液相中的质量浓度 $(g L^{-1});$
$[CO_3^2]_{eff}$:	出水碳酸根浓度 $(mmol L^{-1});$
E_{N} :	有机氮的生化转化率(%);
E_{SO_4} :	硫酸盐的生化转化率(%);
$H_{\rm CO_2}$:	CO_2 的亨利常数(mmol L ⁻¹ atm ⁻¹);
[<i>HCO</i> ₃ ⁻] _{eff}	:出水重碳酸根的浓度 $(mmol L^{-1});$
$[HS^-]_{\text{eff}}$:	出水硫氢根的浓度 $(mmol L^{-1});$
[<i>IC</i>] _{in} :	进水的无机碳浓度 $(mmol L^{-1});$

产酸菌,产甲烷菌的衰减常数(d ⁻¹);			
挥发酸对产酸菌、产甲烷菌的抑制系数			
$(gCOD L^{-1});$			
葡萄糖降解、挥发性脂肪酸降解的半速			
常数(gCOD d ⁻¹);			
进水中有机氮浓度 $(mmol \ L^{-1});$			
$[NH_3]_{\text{eff}}$, $[NH_4^+]_{\text{eff}}$:			
出水中游离氨、氨根离子的浓度(mmol·			
L ⁻¹);			
P_{CO_2} , P_{CH_4} , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{S}}$:			
反应器气相中 CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S 的气体			
分压 (atm, 1atm = 1.01325×10^5 Pa);			
气相的总压力;			
反应器内部 pH值;			
有机酸的电离常数;			

收稿日期: 2002 - 05 - 10 修回日期: 2002 - 06 - 06

作者简介: 左剑恶 (1968-), 男, 湖南常德人, 工学博士, 副教授, 主要从事废水生物处理工程的研究与教学。

pK_{C1} , pK _{C2} :	碳酸的两级电离常数;
pK_{N} :	氨的电离常数;
Q:	反应器进水量(L d ⁻¹)
$Q_{ m g}$:	沼气产量(L d ⁻¹);
<i>r</i> :	ECSB反应器的回流比;
<i>R</i> :	理想气体常数;
$r_{\rm Ci}$:	某组分 i 的反应速率 $(g d^{-1})$;
<i>r</i> _S :	葡萄糖的降解速率 $(gCOD d^{-1});$
r _{VFA} :	VFA 的反应速率 $(gCOD d^{-1});$
$r_{\rm X}$:	产酸菌的增殖速率 $(gVSS d^{-1});$
$r_{\rm Xc}$:	产甲烷菌的增殖速率 $(gVSS d^{-1});$
<i>S</i> , <i>S</i> _{in} :	出水、进水中的葡萄糖浓度 (mgCOD ·
	L ⁻¹);
$[SO_4^2]_{in}$:	进水中的硫酸根浓度 $(mmol \ L^{-1});$
T:	反应器中的温度(K);
[<i>TNH</i> ₃] _{in} :	进水中总氨氮浓度 $(mmol L^{-1});$
[<i>TCO</i> ₂] _{in} ,[<i>TCO</i> ₂] _{eff} :
	进水、出水中总无机碳浓度 $(mmol \ L^{-1});$
μ,μ _c :	产酸菌、产甲烷菌的比增值速率(d ⁻¹);
μ_{m} , μ_{mc} :	产酸菌、产甲烷菌的最大比增值速率
	$(d^{-1});$
V:	反应器有效体积(L);
V_{CH_4} :	甲烷的生成速率($L d^{-1}$);
$V_{\rm CO_2}$:	CO ₂ 的生成速率(L d ⁻¹);
VFA:	挥发性脂肪酸的质量浓度 $(gCOD L^{-1});$
[VFA]:	出水挥发性脂肪酸的摩尔浓度(mmol·
	L ⁻¹);
VSS :	污泥浓度(g L ⁻¹);
[TS] _{in} ,[TS] _{eff} :
	进水、出水中总硫化物的浓度 (mmol
2	L^{-1});
$[SO_4^2]_{in}$:	进水硫酸根浓度 (mmol L^{-1});
X , $X_{\rm c}$:	反应器内产酸菌、产甲烷菌的质量浓度
$X_{\rm e}$, $X_{\rm ce}$:	从反应器流矢出的产酸囷、产甲烷囷的
	应重
Y, Y_c :	厂酸固、广甲抗固的广平系数 $(gVSS)$
UDT.	gUUD); 水力信仰时间(小).
HKT:	小刀骨角的间(d); 行泥停的时间(a);
c :	バア首門凹(a);

: VSS 的流失率

2

在厌氧生物处理领域,数学模型可以对反应器 在不同工况下的运行性能进行模拟和预测,为工艺 设计、运行以及过程控制提供理论依据和指导。 1971 年 Andrew 和 Graef 第一次提出了描述单一基质 和单一微生物厌氧消化的动力学模型[1]。此后,厌 氧数学模型的研究一直是厌氧生物处理领域内的研 究热点,建模对象几乎涵盖了目前所有的厌氧工艺, 从传统的完全混合式消化器 $(CSTR)^{[2]}$ 、厌氧塘 (AP)^[3]、厌氧批序消化器(ANSBR)^[4]、厌氧折板反应 器(ABR)^[5]:到现代高效厌氧生物反应器如上流式厌 氧污泥床 $(UASB)^{[6]}$ 、厌氧滤池 $(AF)^{[7]}$ 、厌氧流化床 (AFBR)^[8]、内循环反应器(IC)^[9]、再到新型的两相厌 氧^[10]、生物气塔式反应器 (Biogas Tower Reactor)^[11]、 水平流厌氧固定化微生物反应器(HAB)^[12]:建模的 角度从简单的稳态模型^[13],到涉及多过程、多组分的 生化动力学模型^[2,15],到描述反应器内部水流特征 的水动力学模型^[9,12],再到神经模糊模型^[14]、专家系 统^[4]等。

EGSB 反应器是在 UASB 反应器的基础上发展起 来的第三代高效厌氧生物反应器。与 UASB 反应器 相比,它增加了出水再循环部分,使反应器内的液体 上升流速远远高于 UASB 反应器,强化了废水与微生 物之间的接触,提高了反应速率。目前 EGSB 反应器 已经广泛应用于处理低温低浓度生活污水、高浓度 工业污水、含硫酸盐废水、有毒、难降解废水等。 EGSB 反应器作为未来厌氧生物处理领域内极有发 展前景的工艺^[18],目前对其动力学过程的建模和模 拟的研究还鲜见报道。本文在充分分析和研究 EGSB 反应器的动力学过程并进行适当简化,同时考 虑其中的物化平衡过程的基础上,建立一个描述处 理可溶性碳水化合物的 EGSB 反应器的厌氧消化动 力学模型,并对一个实际运行的 ECSB 反应器进行动 态模拟,尝试从动力学层面上把握其运行状况动态 变化的特征。

1 数学模型的建立

1.1 模型的结构和基本假设

在 ECSB 反应器动力学模型的建立过程中,将模型分解为如下两个部分:1. ECSB 反应器内的微生物增殖与基质降解的生化反应动力学过程;2. ECSB 反应器液相和气相中的多个物化平衡过程。模型的基本结构如图1所示:



图 1 模型的结构示意图

由于所模拟的 EGSB 反应器所处理的废水为仅 含有葡萄糖的人工自配废水,因此,在模型的生化动 力学过程中,可假设仅涉及两大类微生物即产酸菌 和产甲烷菌的生长与衰亡过程;仅涉及两步基质降 解过程,即葡萄糖在产酸菌的作用下被转化为挥发 性脂肪酸(VFA),以及 VFA 在产甲烷菌的作用下被 转化为甲烷和二氧化碳。在物化平衡部分,则假设 仅涉及反应器内各种物质在液相中的酸碱平衡和离 解平衡、气液相间的溶解平衡等过程。由于水力上 升流速大,同时有大量的沼气产生,EGSB 反应器内 部的颗粒污泥床处于充分膨胀状态,基本接近完全 混合。因此,建模过程中,可以假设 EGSB 反应器是 理想的 CSTR 反应器;同时,还认为反应器的气相也 是完全混合,且主要只含有四种气体组分,即 CH4, CO2 和少量的 H2 和 H2S。

1.2 EGSB 反应器中生化反应动力学过程

根据上述模型的基本结构和假设,可知模型共 涉及6个组分:产酸菌、产甲烷菌、葡萄糖、VFA,CH4 和 CO₂;共涉及4个生化反应动力学过程:1. 产酸菌 的生长和增殖;2. 产甲烷菌的生长和增殖;3. 葡萄 糖转化为 VFA;4. VFA 转化为 CH4和 CO₂。

1.2.1 生物增殖动力学过程

由于高浓度的 VFA 对产酸菌和产甲烷菌均有抑 制作用,因此,模型中采用修正的 Monod 方程来描述 两者的增殖过程。

产酸菌的增殖与衰亡	
$r_{x} = \left[\begin{array}{c} \frac{\mu_{m}}{Ks} & -K_{d} \\ \frac{Ks}{S} + 1 + \frac{VFA}{Ki} & - \end{array} \right] \cdot X$	(1)
产甲烷菌的增殖与衰亡	
$r_{Xc} = \left[\frac{\mu_{mc}}{\frac{K_{SC}}{VFA} + 1 + \frac{VFA}{Kic}} - K_{dc} \right] \cdot X_c$	(2)

1.2.2 基质降解动力学过程 葡萄糖的降解

$$r_S = \frac{\mu}{\gamma} \cdot X \tag{3}$$

VFA 的生成与降解

$$r_{VFA} = \frac{1}{Y} \cdot \mu \cdot X - \frac{1}{Y_c} \cdot \mu_c \cdot Xc$$
 (4)

甲烷的生成

$$V_{CH_4} = R \cdot T \cdot V \cdot \frac{\mu_c \cdot (1 - Y_c)}{Y_c} \cdot X_c$$
 (5)

二氧化碳的生成

由于进水中的有机基质仅为葡萄糖,理论上葡 萄糖厌氧降解过程中所产生的甲烷和二氧化碳摩尔 比是1:1,因此:

$$V_{CO_2} = V_{CH_4} \tag{6}$$

1.2.3 模型中各组分的微分方程

模型中共涉及 6 个组分,其中前 4 个组分主要存在于液相中;后两个组分是厌氧过程的最终产物, 主要以气态存在,但在生化反应部分,只需关心其生 成速率,至于其在气、液相间的分布,则留在物化平 衡部分再去计算。因此,各组分的物料衡算式如下: [某组分的累积]=[流入系统的量]-[流出系统的量]

+ [该组分反应生成的量] (7) 用数学公式表达为:

$$V \cdot \frac{dC_i}{dt} = Q \cdot S_{in} - Q \cdot C_i - V \cdot r_{Ci}$$
(8)

对上述 6 个组分,分别应用式(8)并结合 1.2.1 和 1.2.2 中有关动力学公式,即可得出各个组分的微 分方程,如表 1 所示。

表1 各组分的微分方程

组分	方程式	
葡萄糖 (<i>s</i> ,gCOD L ⁻¹)	$\frac{dS}{dt} = (S_{in} - S)^{-1} - \frac{\mu}{Y} \cdot X$	(9)
产酸菌 (X,g L ⁻¹)	$\frac{dX}{dt} = (0 - Xe) \frac{Q}{V} + (\mu - K_d) \cdot X$	(10)
挥发性有机酸 (VFA,gCOD L ⁻¹)	$\frac{dVEA}{dt} = (0 - VEA)\frac{-Q}{V} + \frac{-1}{Y} \cdot \mu \cdot X \cdot - \frac{\mu_c}{Y} \cdot Xc$	(11)
产甲烷菌 (<i>Xc</i> ,g L ⁻¹)	$\frac{dXc}{dt} = (0 - Xce)\frac{Q}{V} + (\mu_c - K_{dc}) \cdot Xc$	(12)
甲烷 (V _{CH4} ,L d ⁻¹)	$V_{CH_4} = R \cdot T \cdot V \cdot \frac{\mu_c \cdot (1 - Y_c)}{Y_c} \cdot X_c$	(13)
二氧化碳 (V _{CO2} ,L d ⁻¹)	$V_{CO_2} = V_{CH_4}$	(14)

1.2.4 污泥停留时间(。)

从表 1 可知,在计算产酸菌和产甲烷菌时,还考虑了由于出水带走的部分生物量,即 *X*_e,*X*_{ce},它们直接与反应器的污泥停留时间(__)相关。在 EGSB 反应器中由于安装了高效的三相分离器,所以其_。远大于水力停留时间,一般认为,其_。与反应器内的水力上升流速即回流比、污泥流失率等有关^[15,17,19]。因此,本文采用如下的经验公式对 EGSB 反应器的_。进行计算:

$$_{c} = \frac{X \cdot V}{Q \cdot Xe} = (1 + r)^{-1} \cdot HRT \cdot ^{-1}$$
(15)

1.2.5 EGSB 反应器中的其它生化过程

在上述生化反应过程中,主要只考虑了与碳素 有关的生化过程,但实际上,试验中 ECSB 的进水是 用自来水配制而成,其中含有约 60 mg L⁻¹的 SO₄²⁻; 同时,还按照 COD:N:P=200:5:1 投加了尿素作为氮 源,因此,生化过程还应包括:1. 硫酸盐还原;2. 有 机氮转化。在本文中,为了简化模型,不再具体考虑 上述两个过程的动力学方程,而是简单的假设其生 化转化率分别为 E_{SO_4} , E_N 。

1.3 EGSB 反应器中的物化平衡过程

模型中的物化平衡部分主要在充分考虑和分析

厌氧缓冲体系中各种物质的酸碱平衡、离解平衡、以 及气液相间溶解平衡等的基础上,从质量平衡、气相 平衡以及酸碱平衡的角度对厌氧体系中各种组分进 行计算。

1.3.1 质量平衡

主要对 ECSB 反应器系统中的 3 种元素碳、氮、 硫进行了质量平衡计算。

1.3.1.1 碳的平衡

厌氧过程中,碳的平衡主要涉及到 CH₄和 CO₂, 分别如下:

(1) CH4 的平衡

由于 ECSB 反应器进水为葡萄糖配水,由基质降 解产生的 CH4和 CO2 为 1 1,而甲烷极难溶于水,故 可认为所产生的甲烷全部存在于气相中,因此可得:

$$P_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{Q_g} \times 22.4$$
(16)

上式中的 V_{CH4}可以由生化动力学过程中的式 (13)给出,因此建立了生化部分与物化部分的联系。 (2) CO₂ 的平衡

与甲烷不同的是,CO2可溶于水,同时 CO2 还会 与水发生水合反应并参与酸碱平衡反应,因此,有:

$$Q \cdot [IC]_{in} + Q \cdot [TCO_2]_{in} + 1000 \cdot V_{CO_2}/22.4 = Q[TCO_2]_{eff} + Q_g \cdot P_{CO_2}/22.4$$
(17)

$$P_{CO_2} = \frac{Q[IC]_{in} + Q[TCO_2]_{in} + 1000 \cdot V_{CO_2}/22.4}{Q(1 + 10^{pH-pK_{C1}} + 10^{2} \times pH-pK_{C1} - pK_{C2}) \times H_{CO_2} + 1000 \cdot Q_g/22.4}$$
(18)

同样,式(17)、式(18)中的V₀₀₂也可以由生化部 分的式(14)给出。

1.3.1.2 氮的平衡

在 ECSB 反应器内的缓冲体系的 pH 值范围之 内,绝大多数的氨以氨根 NH⁺和少量的游离态 NH₃ 存在于液相中,气相中可认为基本不存在氨气,所以 氮的质量平衡式可写为式(19): $Q \cdot [N] \cdot E_N + Q \cdot [TNH_3]_{in} = Q \cdot [NH_3]_{eff} + Q \cdot [NH_4^+]_{eff}$ (19) 1.3.1.3 硫的平衡

进水中少量的 SO²⁻ 被还原为硫化物后,一部分 以 H₂S,HS⁻,S²⁻ 的形式存在于液相中,另一部分则 以 H₂S (本的形式进入气相,根据硫的质量平衡和 电离平衡可得到式(20):

$$P_{H_2S} = \frac{[TS]_{in} + E_{SO_4} \times [SO_4^{-1}]}{(1 + 10^{pH - pK_{S1}} + 10^2 \times pH - pK_{S1} - pK_{S2}) \times H_{H_2S} + \frac{Q_g}{Q \times 22.4}}$$
(20)

$$P_{CH_4} + P_{CO_7} + P_{H_7S} + P_{H_7} = P \succeq = 1$$
(21)

1.3.3 酸碱平衡

有研究表明^[13],在厌氧反应器中,出水碱度与进 水碱度之差应等于各种生化反应所引起的碱度变化 之和,据此,有下式成立:

由上面的分析可知,处理葡萄糖自配水的 EGSB 反应器的气相中主要有 4 种气体,即 CH₄, CO₂ 和少 量的 H₂ 和 H₂S。模型中没有涉及 H₂ 的产生与消耗 的动力学过程,但是根据实际经验,在模型中假设 *P*_{H₂}为 0.01atm。

$$[ALK]_{in} + 2 \cdot [SO_4^{2-}]_{in} + \frac{E_N [N]_{in} + [TNH_3]_{in}}{1 + 10^{pH - pK_N}} - [TNH_3]_{in} - H_{H_2S}P_{H_2S}10^{pH - pK_{S1}}$$

$$-\frac{[VFA]}{1+10^{pK_a^--pH}} - H_{CO_2} P_{CO_2} 10^{pH--pK_{C1}} - 2 H_{CO2} P_{CO2} 10^{2pH--pK_{C1}^--pK_{C2}} = 0$$
(22)

其中[VFA]可由动力学部分计算出。将式(16), (18),(20),(21),(22)联立成一个未知数为 *pH*, *Q_g*, *P_{co₂*, *P_{CH₄}*, *P_{H₂s*的五元非线性方程组,从而建立了关 于 ECSB 反应器中物化平衡数学模型,并通过式 (11),(13)和式(14)中的[*VFA*], *V_{CH₄}*, *V_{co₂*与生化反 应动力学模型联系,从而组成了完整的 ECSB 反应器 的动力学模型。}}}

2 模型的实现

以上动力学过程在 Simulink[®]动力学模拟软件包 上执行,积分方法采用内置的 ODE15s 算法,计算出 的各组分数据被导入 Matlab[®]求解物化过程的非线性 方程组,可以进一步求得:1.反应器的各项出水水 质,包括 COD 浓度、VFA 浓度、pH、碱度、氨氮、重碳 酸盐、硫化物等;2.反应器的气相中各种气体的产量 和分压。对于一个动态运行的厌氧反应器,在已知 进水水质、水量的条件下,如果要求将反应器的 pH 值控制在某一特定的范围,可以通过该模型的计算, 确定是否需要在进水中投加碱性物质以及不同碱性 物质如氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠所需的投加量。 利用该动力学模型对一个小试规模的 ECSB 反应器 的实际运行进行动态模拟的结果将另文给出。

3 结束语

本文介绍了一个简化的适合于 ECBB 反应器处理 葡萄糖废水的动力学模型,给出了主要的动力学方程, 并结合厌氧缓冲体系中常见的物化平衡过程,给出了 可以与生化动力学过程相结合的物化平衡方程。

参考文献:

- [1] Andrews J E, Graef S P. Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process Anaerobic Biological Treatment Processes Advances in Chemistry Series[M]. Washington DC, USA: American Chemical Society, 1971. 126-162.
- [2] Moletta R, et. al. Dynamic modeling of anaerobic digestion[J]. Wat. Res., 1986, 20(4) :427-434.
- [3] Yoon C S. Pilot scale studies on an anaerobic pond[D]. Mexico, USA : New Mexico State University, 2000.
- [4] Sahely, Brian S G E Development of a bayesian belief network for anaerobic wastewater treatment [D]. University of Toronto, USA 2000.

- [5] McCarty P L, Mosey F E Modeling of anaerobic digestion process(A discussion of concepts) [J]. Wat. Sci. Tech., 1991, 24(8): 17-33.
- [6] Samsoon P, Wentzel Mc, Dold PL, et al. Mathematical modeling of upflow anaerobic sludge (UASB) system treating carbohydrate waste-waters[J]. WATER SA, 1991, 17 (2): 91-106.
- [7] Hussein H E Design , Laboratory verification , and mathematical modeling of an anaerobic system for the treatment of low strength wastewater[D]. New York , USA: City University of New York , 1990.
- [8] Schwarz A, et al. Mathematical modeling and simulation of an industrial scale fluidized bed reactor for anaerobic wastewater treatment scale-up effect on pH gradients [J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(6-7): 219-227.
- [9] Pereboom J H F. Methanogenic granule development in full scale Internal circulation reactors [J]. Wat. Sci. Tech., 1994, 30 (8): 9-21.
- [10] Romli M. Modeling and verification of a two stage high-rate anaerobic wastewater treatment system[D]. The University of Queensland, Australia, 1993.
- [11] Pahl M, Lunze J. Dynamic modeling of a biogas tower reactor
 [J]. Chemical Engineering science, 1998, 53 (5): 995-1007.
- [12] Zaiat M, et al. A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2000, 71: 235-243.
- [13] 左剑恶,等. 厌氧消化过程中的酸碱平衡及 pH 控制的 研究[J]. 中国沼气 1998,16(1):3-7.
- [14] Joo HWA. A fast predicting neural fuzzy model for high rate anaerobic wastewater treatment systems [J] Wat Res., 2000, 34(11): 2849-2860.
- [15] Lu L. An anaerobic treatment process model: development and calibration (waste activated sludge methanogensis) [D]. Michigan, USA: Michigan Technological University, 1991.
- [16] Castello D J, et al. Dynamic Modeling of a Single Stage High Rate anaerobic reactor II. Model Verification [J].
 Wa. t Res., 1991, 25(7): 859-871.
- [17] 任洪强,丁丽丽,陈坚,等. ECSB反应器中颗粒污泥 床工作状况及污泥性质研究[J].环境科学研究, 2001,14(3):33-36.
- [18] Van Lier J B, et al. New perspective in anaerobic digestion[J]. Wat. Sci. &Tech., 2001, 43(1): 1-18.
- [19] 王妍春. EGB 反应器处理含氯苯有机废水的试验研究[D]. 北京:清华大学环境科学与工程系,2001.