

刘国涛,彭绪亚,龙腾锐,等. 2007. 有机垃圾序批式厌氧消化水解动力学模型研究 [J]. 环境科学学报, 27 (7): 1227 - 1232

Liu G T, Peng X Y, Long T R, et al. 2007. Improved hydrolysis kinetic model for batch anaerobic digestion of organic solid waste [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27 (7): 1227 - 1232

有机垃圾序批式厌氧消化水解动力学模型研究

刘国涛,彭绪亚*,龙腾锐,贾传兴,伍翔,陈志剑

重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045

收稿日期: 2006-11-14 修回日期: 2007-03-13 录用日期: 2007-05-16

摘要: 在传统一级模型中引入水解有机颗粒表面积, 推导并建立了片状颗粒、圆柱形颗粒和球形颗粒有机物水解修正一级模型. 片状颗粒模型与传统一级模型的表达式相同. 圆柱形颗粒模型和球形颗粒模型的水解速率与未水解颗粒有机物浓度并非服从一级反应动力学, 而是分别与未水解颗粒有机物浓度的 $3/2$ 和 $5/3$ 次方成正比, 且与颗粒有机物的初始浓度有关. 通过试验求得有机垃圾的传统一级模型、圆柱形颗粒模型和球形颗粒模型的水解速率常数分别为 0.2493 、 0.5378 和 0.6741 d^{-1} . 模型预测结果与残差分析表明, 有机垃圾的形状更接近于圆柱形或球形, 修正一级模型比传统一级模型能更好地预测有机垃圾的水解过程.

关键词: 有机垃圾; 厌氧消化; 水解; 动力学模型; 表面积

文章编号: 0253-2468(2007)07-1227-06 中图分类号: X705 文献标识码: A

Improved hydrolysis kinetic model for batch anaerobic digestion of organic solid waste

LIU Guotao, PENG Xuyua*, LONG Tengrui, JIA Chuanxin, WU Xiang, CHEN Zhijian

Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045

Received 14 November 2006; received in revised form 13 March 2007; accepted 16 May 2007

Abstract: In this paper, improved first-order hydrolysis models of flat, cylindrical and spherical organic solid waste were formulated and established by adding the idea of surface area to the traditional first-order model. Comparison of the results shows that the flat particulate model is the same as the traditional first-order model. However, the relationships between the hydrolytic rates of the cylindrical and spherical particulate models with no hydrolyzed particulate organic matter concentration do not comply with first-order reaction dynamics, but are in direct proportion with the power of $3/2$ and $5/3$ of the particulate organic matter concentration, respectively, and are related to the initial particulate organic matter concentration. The hydrolytic rate constants of the traditional first-order model, the cylindrical model and the spherical model are 0.2493 , 0.5378 and 0.6741 d^{-1} based on experimental data. The results of model prediction and deviation analysis indicate that the shapes of organic solid waste are close to cylinders or spheres. Compared with the traditional first-order model, the improved first-order hydrolytic model can better predict the concentration of organic substances in the reactor.

Keywords: organic solid waste; anaerobic digestion; hydrolysis; kinetic model; surface area

1 引言 (Introduction)

复杂有机物的厌氧处理是一个多阶段的过程, 有机物的水解是整个厌氧消化过程的限速步骤. 目前应用于描述有机物质水解的动力学模型主要有一级水解模型、Monod模型、两相模型和 Contois模型 (Vavilin *et al.*, 1996).

一级模型是应用于复杂有机物水解的最简单

模型, 它假设可利用基质是限制因素、水解速率与未水解的有机物浓度成正比, 该模型用于模拟颗粒性有机物的水解效果较好 (Rao *et al.*, 2004; Borja *et al.*, 2005). 然而, 当固体停留时间小于生物停留时间时, 一级模型得出的挥发性固体浓度较实际值偏低 (Vavilin *et al.*, 1996; Kiely *et al.*, 1997).

Valentini (1997) 和 Borja (2005) 认为, Monod 方程适合于模拟可溶性有机物的水解过程, 而不适于

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (No. 2003BA808A17-02-03)

Supported by the Key Project of National “The Tenth Five-Year Plan” (No. 2003BA808A17-02-03)

作者简介: 刘国涛 (1971—), 男, 讲师 (博士研究生); E-mail: liu-guotao@163.com; *通讯作者 (责任作者), E-mail: xypeng33@126.com

Biography: LIU Guotao (1971—), male, lecturer (Ph D. candidate), E-mail: liu-guotao@163.com; * Corresponding author, E-mail: xypeng33@126.com

模拟颗粒性有机物的水解过程. Vavilin (1996) 也证实,当固体停留时间变化范围较大时,与其它模型相比,Monod方程的拟合效果最差.

Contois模型类似于 Monod模型,其中假定反应器中基质浓度与初始基质浓度有关,饱和常数与初始基质浓度成正比.这种动力学关系称为“Contois效应”,它被解释为是在很高的基质浓度下由于扩散限制引起的. Vavilin (1996)认为,有机垃圾的水解采用 Contois方程模拟较好.然而,一些水解的试验现象和结果用 Contois模型并不能很好地解释,如有机物的水解反应是吸热反应,在动力学方面是不利的.根据 Arrhenius公式,提高温度可以增加水解速率,但 Fang (2002)和 Yu (2003)的研究结果却表明,水解速率受温度的影响不大,提高水解温度水解速率增加不大. Song (2004)通过温度对污泥消化的影响研究表明,VS的最大降解能力不受温度条件的影响而主要受停留时间的影响,对于单相厌氧消化,高温 (55 °C) 水解速率为 0.52d^{-1} ,略高于中温 (35 °C) 的 0.45d^{-1} ,但对于中温-高温两相厌氧消化,中温反应器中的水解速率反而大于高温,污泥的水解主要是在中温反应器中完成的.

两相模型中假定,复杂有机物水解必须经过 2 阶段,第一阶段是微生物向颗粒表面吸附并逐渐覆盖的过程,第二阶段为颗粒表面都被微生物覆盖后,单位时间内颗粒被微生物水解掉一定的厚度.两相模型要求知道颗粒形状,但实际上并不清楚厌氧消化物料形状及其比例,且在降解过程中形状也会发生改变.此外,将水解过程全部归结为生物化学过程,同样也难于解释温度对水解速率的影响现象.

本文针对现有模型的局限性,拟在传统一级模型中引入水解颗粒表面积,推导并建立固体有机物水解修正一级模型;并通过试验比较分析修正一级模型与传统一级模型的模拟效果,旨在为更好地模拟有机垃圾的水解过程提供新思路 and 理论参考.

2 模型建立 (Modeling)

固体有机物的水解是一个表面过程 (汤鸿霄, 2000). 在传统的一级模型中引入水解颗粒的表面积,可将其写成:

$$-\frac{ds}{dt} = A k_s s \quad (1)$$

式中, k_s 为单位面积颗粒有机物的水解常数 ($\text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); A 为 t 时刻水解颗粒的外表面积 (m^2);

为由于颗粒的多孔性而使颗粒实际面积增加的系数; s 为 t 时刻未溶解颗粒的挥发性有机物浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). 不同形状颗粒的比表面积不同,利用式 (1) 可建立球形颗粒、圆柱形颗粒以及片状颗粒的水解模型.

模型推导时,作如下假定:

1) 固体颗粒可简化成可溶解的有机核和不可溶解的固体骨架,有机核随着水解的进行体积不断缩小;

2) 固体颗粒内有机物均匀,水解过程中,颗粒性有机物的溶解是由外向内逐渐进行,水和颗粒性有机物的溶解产物可以自由透过外围被水解的固体骨架,即忽略外围固体骨架对水解产物的传质阻力;

3) 水解过程中有机颗粒不会被打碎,且有机颗粒与水接触的表面积增加系数为常数.

2.1 球形颗粒模型

对于初始半径为 R 的球形有机颗粒,单位体积未溶解的有机物浓度密度为 s_0 ,则对于任意时刻,半径 (有机核) 为 r 的有机颗粒的水解速率表现为其未水解核的缩小,则其水解速率方程可写成:

$$-\frac{ds}{dt} = -s_0 \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (2)$$

将式 (2) 代入式 (1) 可得:

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = k_s \cdot A \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (3)$$

整理式 (3), 分离变量并利用初始条件: $t = 0$ 时, $r = R$, 积分得:

$$r = \frac{R}{\sqrt{1 + \frac{2}{3} k_s A_0 t}} \quad (4)$$

式中, A_0 为初始时刻固体颗粒的表面积 (m^2). 令 $k = k_s A_0$, 可得:

$$s = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{\left(1 + \frac{2}{3} k t\right)^{\frac{3}{2}}} = \left(1 + \frac{2}{3} k t\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot s_0 \quad (5)$$

式中, k 为有机颗粒总的水解常数 (d^{-1}). 将式 (5) 中未水解的固体颗粒有机物浓度 s 对时间 t 求导数, 可得:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{k s^{\frac{5}{3}}}{s_0^{\frac{5}{3}}} \quad (6)$$

2.2 圆柱形颗粒模型

对于初始半径为 R 、长为 L , 且 $L \gg r$ 的圆柱形有

机颗粒,假定水解过程中其形状保持不变,则采用与球形颗粒同样的分析方法,可以求出半径为 r 长为 L 的圆柱形有机颗粒的水解速率方程为:

$$- \cdot 2 \pi r \frac{dr}{dt} = k_s \cdot 2 \pi r \cdot r^2 L \quad (7)$$

整理式(7),分离变量并利用初始条件: $t=0$ 时, $r=R$,积分得:

$$r = \frac{R}{1 + \frac{1}{2} k_s A_0 t} \quad (8)$$

整理式(8)可得:

$$s = \cdot r^2 L = \frac{\cdot R^2 L}{(1 + \frac{1}{2} k_s A_0 t)^2} = \frac{s_0}{(1 + \frac{1}{2} k_s A_0 t)^2} \quad (9)$$

将式(9)中未水解的固体颗粒有机物浓度 s 对时间 t 求导数,可得:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{-k_s s^{\frac{3}{2}}}{s_0^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

2.3 片状颗粒模型

对于初始厚度为 x_0 ,边长为 $a \times b$,且有 $a \gg x_0$, $b \gg x_0$ 的片状有机颗粒,假定水解过程中其形状保持不变,则采用与上述同样的分析方法,可求出厚度为 x ,边长为 $a \times b$ 的片状有机颗粒的水解速率方程为:

$$- \cdot ab \frac{dx}{dt} = k_s \cdot 2ab \cdot abx \quad (11)$$

整理式(11),分离变量并利用初始条件: $t=0$ 时, $x=x_0$,积分得:

$$x = x_0 e^{-k_s A_0 t} \quad (12)$$

整理式(12)可得:

$$s = \cdot abx = \cdot abx_0 \cdot e^{-k_s A_0 t} = s_0 \cdot e^{-k_s A_0 t} \quad (13)$$

将式(13)中未水解的固体颗粒有机物浓度 s 对时间 t 求导数,可得:

$$\frac{ds}{dt} = -k_s s \quad (14)$$

式(14)表明,片状颗粒模型与传统一级模型的表达式相同。

2.4 修正一级模型

从式(6)、式(10)和式(14)可以总结出有机固体颗粒修正一级模型水解通式为:

$$- \frac{ds}{dt} = k \frac{s^n}{s_0^n} \quad (15)$$

式中, n 取 1、2、3 当 $n=1$ 时,为片状颗粒模型(传统一级模型);当 $n=2$ 时,为修正一级圆柱形颗粒模

型; $n=3$ 时,为修正一级球形颗粒模型。

3 试验部分 (Experimental section)

3.1 材料和方法

试验物料为某市垃圾收集站生活垃圾。垃圾取回后,剔除其中的塑料、砖头、瓦块、金属、煤灰、玻璃等,人工切碎至 10~15mm,混合混匀,作为待试验样。试验物料的性质见表 1。

表 1 试验物料性质

组成成分					含水率	挥发分
厨余	纸屑	竹木	树叶	其它		
93.63%	2.23%	2.27%	1.11%	0.75%	83.30%	68.41%

试验装置采用 10 个锥形瓶,每个有效容积均为 500mL,瓶内初始装填垃圾 200g(湿基),并加入 200mL UASB 处理出水进行有机物序批式水解,水解周期为 10d 试验在常温下进行,温度为 22~25,进水 pH 值为 7.2~8.0 水解 1d 后,将每个瓶内水解液排出,并测定 1#瓶水解 1d 后物料的性质,同时向剩余的 9 个瓶中加入与排出量相同的 UASB 处理出水,继续进行有机物水解溶出。水解 2d 后,将剩余瓶内水解液排出,并测定 2#瓶水解 2d 后物料的性质,同时向剩余的 8 个瓶中加入与排出量相同的 UASB 处理出水,继续进行有机物水解溶出。如此进行,直至试验结束。

测试指标及分析方法:含水率采用 103~105 烘干法;VS 采用 600 烘干法;pH 值采用 PHS-3C 型 pH 计测定。

3.2 试验结果

有机物水解结果见表 2

表 2 有机垃圾序批式水解试验结果

水解时间 /d	垃圾量 (湿重) /g	含水率	挥发分	挥发性有机物 / (g·L ⁻¹)
1	208.5	88.06%	65.75%	32.74
2	194.4	88.63%	68.70%	30.37
3	192.9	89.42%	64.47%	26.30
4	160.2	88.95%	69.52%	24.61
5	140.8	87.07%	60.07%	21.87
6	116.4	86.34%	66.83%	21.25
7	113.6	85.48%	62.45%	20.60
8	100.7	83.42%	60.41%	20.17
9	50.7	69.85%	65.12%	19.91
10	93.1	83.16%	62.76%	19.68

4 模型的应用与验证 (Application and verification)

4.1 水解常数求解

有机垃圾中,不同类型物质的水解难易程度与速率差异较大,单糖、低聚糖等碳水化合物水解速率较快,蛋白质次之,脂类相对较慢;而纤维素、半纤维素以及木质素等物质几乎难于水解,它们的水解速率很慢,整个水解过程需要很长时间 (Christ *et al*, 2000). 在求解水解速率常数前,先要求出不能水解或水解过程非常缓慢的有机物浓度.

作水解后期 (第 5d 以后) 有机物浓度与时间倒数的关系图 (图 1), 对数据进行线性回归, 得到直线的截距为 17.41, 即不能或难于水解的挥发性有机物浓度为 $17.41 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

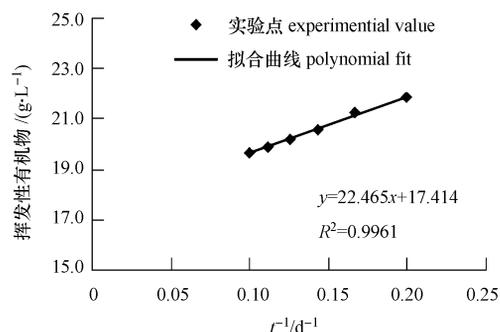


图 1 难于水解的有机物浓度求解图

Fig 1 Estimation of the fraction of non-hydrolytic organic matter contained in the MSW

根据不同时刻垃圾中可水解有机物浓度随时间的变化,应用图解法 (见图 2~图 4), 可求得传统一级模型、修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型的水解速率常数分别为 0.2493 d^{-1} ($R^2 = 0.8427$)、 $0.2689 \times 2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0.9823$) 和 $0.4494 \times 3/2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0.9853$), 即分别为 0.2493 、 0.5378 和 0.6741 d^{-1} .

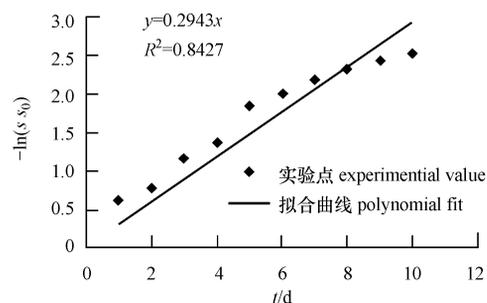


图 2 传统一级模型水解常数图解图

Fig 2 Plot of the hydrolytic constant of traditional first-order model

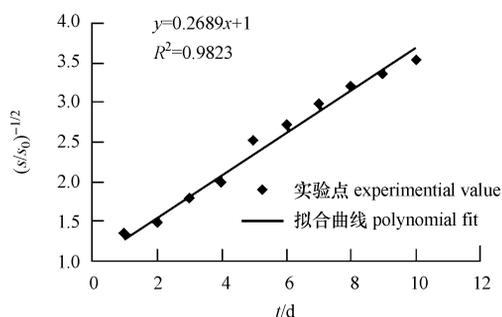


图 3 圆柱形颗粒模型水解常数图解图

Fig 3 Plot of the hydrolytic constant of cylindrical particulate model

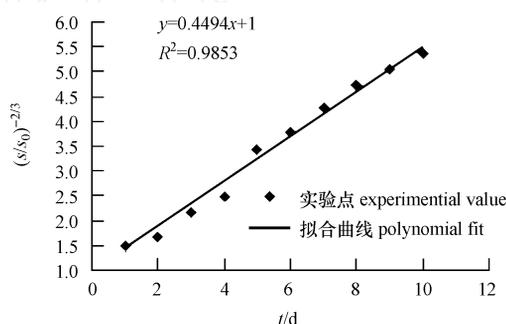


图 4 球形颗粒模型水解常数图解图

Fig 4 Plot of the hydrolytic constant of spherical particulate model

4.2 模型验证

利用求得的水解速率常数应用传统一级模型、修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型,对反应器中有机物浓度进行预测,结果见图 5. 从图 5 可以看出,模型预测值能较好拟合实测值,其中球形颗粒模型和圆柱形颗粒模型拟合相对较好,传统一级模型拟合相对较差.

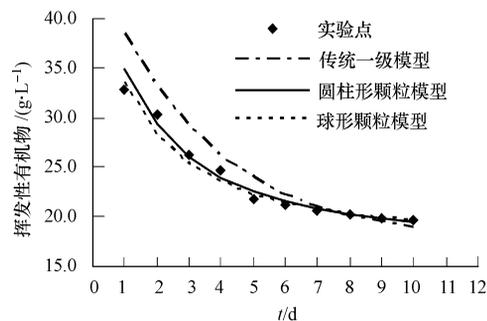


图 5 垃圾中有机物模型预测值与实测值

Fig 5 Measured and predicted organic matter concentrations in the MSW

5 分析与讨论 (Analysis and discussion)

考虑了固体颗粒表面积对水解速率影响求得了修正一级模型(圆柱形颗粒模型和球形颗粒模型),发现其水解速率与未水解颗粒有机物浓度并非服从一级反应动力学,圆柱形颗粒模型与未水解颗粒有机物浓度的 $3/2$ 次方成正比,球形颗粒模型与未水解颗粒有机物浓度的 $5/3$ 次方成正比。同时,修正一级模型水解速率还与颗粒有机物的初始浓度有关,这类似于 Grau 模式中进水基质的限制性影响。

片状颗粒模型有机物的水解速率遵循一级反应动力学,即为传统一级模型。这是由于模型中假定片状颗粒面积为无限大,在水解过程中,与水接触的面积不变,因此水解速率与面积无关,遵循一级反应动力学。事实上,在水解过程中颗粒与水接触的表面积会逐渐减小。

试验求得传统一级模型、修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型的水解速率常数分别为 0.2493 、 0.5378 和 0.6741d^{-1} ,比文献报道的有机垃圾水解速率常数(为 $0.01 \sim 0.2\text{d}^{-1}$)大一些(Vieitez *et al*, 2000; Christ *et al*, 2000; Nopharatana *et al*, 2003; Borja *et al*, 2005)。这是因为,文献求解水解速率常数并未考虑固体垃圾中不可水解或难于水解的有机物。若不扣除固体垃圾中不可水解或难于水解有机物量,直接采用表2中有机物浓度求解速率常数,同样应用图解法,可得到传统一级模型、修正一级圆柱形颗粒模型和修正

一级球形颗粒模型的水解速率常数分别为 0.057 、 0.078 和 0.086d^{-1} ,这与国内外报道的水解速率常数数值相当;但此时传统一级模型线性回归的截距不为 0 (为 0.356),修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型的截距也不为 1 (分别为 1.189 、 1.256),反映到水解速率方程中,初始有机物浓度项内增加了一个小于 1 的系数。这表明初始有机物中存在一定量的难于水解的物质,从而降低了初始水解有机物的浓度势。

对图2~图4的回归方程进行显著性检验,传统一级模型、修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型的显著性检验统计量 F 分别为 84.45 、 471.77 和 499.92 ,在检验水平 0.05 下均远小于临界值($F_{0.05}(1, 8) = 5.32$),表明模型回归是显著的。3种回归模型的误差标准差 s 分别为 0.293 、 0.112 和 0.183 。3种模型的残差图如图6所示。从图6可以看出,传统一级模型的残差 e 随时间 t 呈一定的变化,表明模型有一定的误差,圆柱形颗粒模型与球形颗粒模型的残差图点云呈水平带状,在横轴两侧分布相对均匀,表明模型系统误差相对较小。因此,由误差标准差和残差分析表明,修正一级圆柱形颗粒模型拟合效果最好,修正一级球形颗粒模型次之,传统一级模型效果最差,有机垃圾的形状更接近于圆柱形或球形。这同时也表明,有机颗粒的水解与其表面积有关,颗粒表面积在水解过程中会逐渐减小。因此,考虑了固体颗粒与水接触表面积的修正一级模型比传统一级模型能更好地预测有机垃圾的水解过程,更符合有机垃圾水解实际。

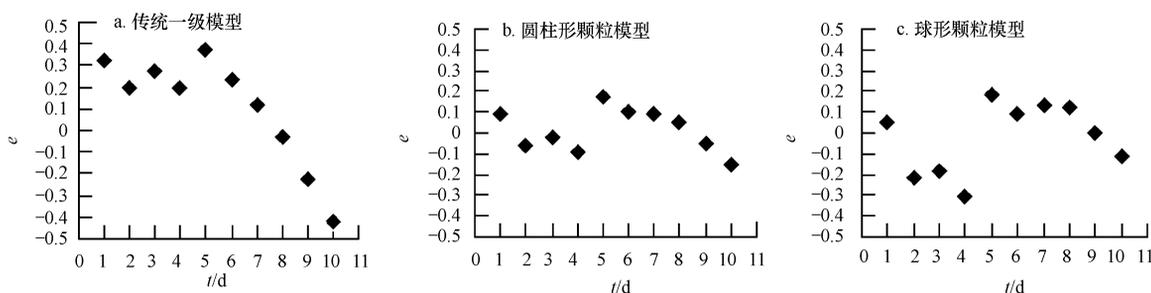


图6 模型的残差图

Fig 6 The deviation distribution of the three models

6 结论 (Conclusions)

1) 固体有机垃圾的水解是一个表面过程,水解速率与其表面积有关,在传统的一级模型中引入表面积项对传统一级模型进行修正,得到修正一级模

型的水解速率通式为:

$$\frac{ds}{dt} = -k \frac{s^{n-1}}{s_0^n}$$

式中, n 取 $1, 2, 3$ 当为片状颗粒时, n 取 1 ;当为圆柱

形颗粒时, n 取 2; 当为球形颗粒时, n 取 3.

2) 片状颗粒模型与传统一级模型的表达式相同. 修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型的水解速率与未水解颗粒有机物浓度并非服从一级反应动力学, 而是分别与未水解颗粒有机物浓度的 $3/2$ 和 $5/3$ 次方成正比, 且与颗粒有机物的初始浓度有关.

3) 有机垃圾中存在不能或难于水解的有机物, 考虑难水解有机物对水解速率的影响, 传统一级模型、修正一级圆柱形颗粒模型和修正一级球形颗粒模型的水解速率常数分别为 0.2493 、 0.5378 和 0.6741d^{-1} .

4) 模型预测结果与残差分析表明, 修正一级圆柱形颗粒模型拟合效果最好, 修正一级球形颗粒模型次之, 传统一级模型效果最差, 推测水解有机垃圾的形状更接近于圆柱形或球形. 有机颗粒的水解与其表面积有关, 修正一级模型比传统一级模型能更好地预测有机垃圾的水解过程.

通讯作者简介: 彭绪亚 (1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师. 主要从事固体废物处理与资源化方面的研究.

References:

- Borja R, Martin A, Sanchez E, *et al* 2005. Kinetic modelling of the hydrolysis, acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace [J]. *Process Biochemistry*, 40: 1841—1847
- Christ O, Wilderer P A, Angerhofer R. 2000. Mathematical modeling of the hydrolysis of anaerobic processes [J]. *Water Science and Technology*, 41 (3): 61—65
- Fang H H P, Yu H. 2002. Mesophilic acidification of gelatinaceous wastewater [J]. *Journal of Biotechnology*, 93 (2): 99—108
- Kiely G, Tayfur G, Dolan C, *et al* 1997. Physical and mathematical modeling of anaerobic digestion of organic wastes [J]. *Water Research*, 31 (3): 534—540
- Nopharatana A, Pullammanappallil P C, Clarke W P. 2003. A dynamic mathematical model for sequential leach bed anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 13: 21—33
- Rao M S, Singh S P. 2004. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield organic loading relationships for process optimization [J]. *Bioresource Technology*, 95: 173—185
- Song Y C, Kwon S J, Woo J H. 2004. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge [J]. *Water Research*, 38: 1653—1662
- Tang H X. 2000. The characteristic and control principle of particulates and non-degradable organic substance in water: first volume (particulates in water) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 38—43 (in Chinese)
- Valentini A, Garuti G, Rozzi A, *et al* 1997. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach [J]. *Water Science and Technology*, 36 (6-7): 239—246
- Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y. 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter [J]. *Bioresource Technology*, 56: 229—237
- Vieitez E R, Mosquera J, Ghosh S. 2000. Kinetics of accelerated solid-state fermentation of organic-rich municipal solid waste [J]. *Water Science and Technology*, 41 (3): 231—238
- Yu H Q, Fang H H P. 2003. Acidogenic of gelatine-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature [J]. *Water Research*, 37 (1): 55—66

中文参考文献:

- 汤鸿霄. 2000. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制原理: 上卷 (水体颗粒物) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 38—43