

新型组合工艺(CSTR-UASBAF-NMBR) 处理有机废水实验及数学建模

高磊¹,任南琪¹,陈兆波²,王爱杰¹,张露思¹,王鸿程²

1. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境重点实验室, 哈尔滨 150090

2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150090

摘要:采用一套新型生物组合工艺(CSTR产酸发酵反应罐-UASBAF复合厌氧反应池-NMBR新型多级环流膜生物反应器)处理玉米深加工企业生产废水。研究表明:经过 50 d 的启动期后系统进入稳定运行阶段,在稳定运行的 155 d 内,组合工艺对 COD 和 BOD 的去除率高达 99.4% 和 99.8%。基于厌氧消化数学模型(ADM1)和活性污泥数学模型(ASM1)对本组合工艺进行数学模拟研究,结果表明,该模型对每个工艺的出水 COD 预测平均误差均在 15% 以内,表明该模型对这套新型工艺具有很好的预测效果。

关键词:废水处理;有机废水;CSTR;UASBAF;NMBR;数学模型

中图分类号:X322 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5888(2012)01-0233-07

A Novel Combined Process(CSTR-UASBAF-NMBR) in the Pilot Treatment of Organic Wastewater and Its Mathematical Modelling

GAO Lei¹, REN Nan-qi¹, CHEN Zhao-bo², WANG Ai-jie¹, ZHANG Lu-si¹, WANG Hong-cheng²

1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150090, China

Abstract: A novel combined biological process (CSTR-UASBAF-NMBR) was used to treat the effluent waste water in a corn deep processing enterprise. Results demonstrated that the combined process successfully started after 50 d. In the 155 days' steady process, the removal rates of COD and BOD achieved 99.4% and 99.8%, respectively. The investigation to explore optimum conditions of the NMBR indicated that hydraulic retention time (HRT) was controlled in 12 h in NMBR; the effluent could achieve the standard of reclaimed water recycle. Based on the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) and activated sludge model No. 1 (ASM1), the mathematical simulation of CSTR-UASBAF-NMBR process was performed. The favorable simulation illustrated that the average deviations of the three processes were lower than 15%, suggesting that the model can predict well on the novel combined process.

Key words: wastewater treatment; organic wastewater; CSTR; UASBAF; NMBR; mathematical model

收稿日期:2011-04-21

基金项目:国家创新研究群体基金项目(50821002);哈尔滨市青年创新人才基金项目(2008RFQXS023)

作者简介:高磊(1981—),女,博士研究生,主要从事高浓有机废水处理研究,E-mail:ctmg10810@yahoo.com.cn。

0 引言

玉米深加工废水主要来源于企业生产过程的工艺废水、设备冲洗水、冷却循环水和蒸发浓缩冷凝液等,属于污染物种类多、成分复杂的酸性高浓度难降解有机废水。玉米深加工废水间歇排放,虽无毒但有害,具有 COD 高、可生化性差、水质水量变化大、色度高等特点,处理难度极大^[1-2]。

目前,国内外玉米深加工废水主要采用絮凝沉淀法、气浮处理法、好氧生物处理法、厌氧生物处理法、好氧-厌氧联合生物处理法等进行处理^[3-4]。絮凝沉淀法和气浮处理法的单一去除效率相对较低,需要与其它处理方法共同使用才能实现达标排放;好氧生物处理法更适于处理中低浓度的有机废水,通常情况下将好氧处理工艺与厌氧处理工艺组合起来处理玉米深加工废水的效果会更好。

笔者采用高效厌氧好氧组合工艺(CSTR 产酸发酵反应罐-UASBAF 复合厌氧反应池-NMBR 新型多级环流膜生物反应器)处理玉米深加工废水,研究了新型组合工艺处理玉米深加工废水的运行效能,并基于厌氧消化模型 ADM1^[5-10]和活性污泥 ASM1 模型^[11-13]对整套反应系统的有机物质去除情况进行模拟,优化反应设备的运行条件并为实际工程提供参考。

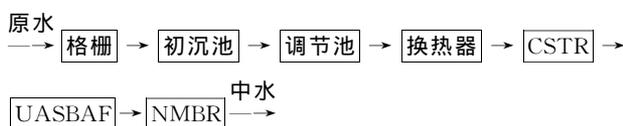
1 材料和方法

1.1 废水水质

本研究中所用的废水取自于吉林省松原市玉米深加工企业污水处理厂,其废水平均 COD、BOD、SS 和氨氮值分别约为 12 000、6 000、3 000 和 100 mg/L, pH 为 4~6。

1.2 工艺流程

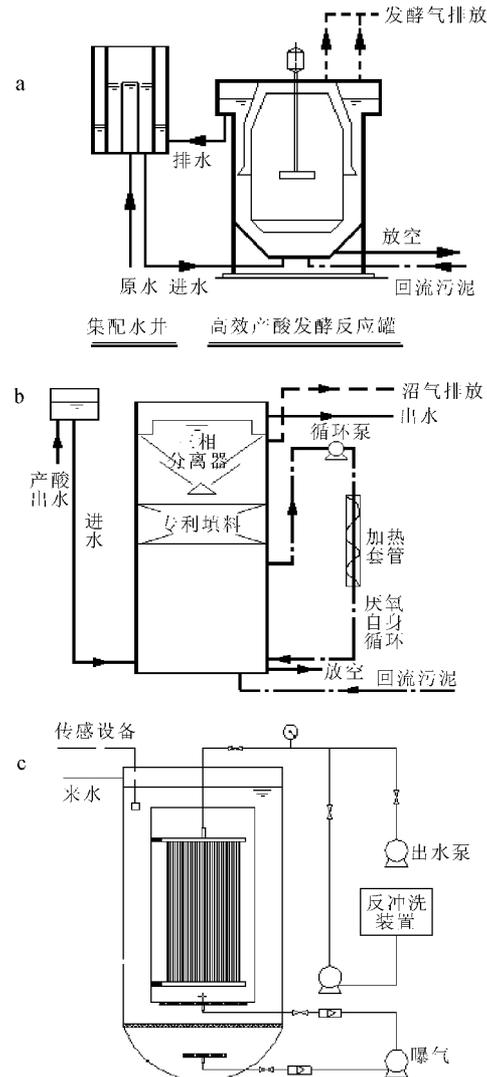
中试实验装置设于玉米深加工企业的污水处理部门。废水处理工艺流程如下:



1.3 实验装置与操作条件

图 1 表示 3 套反应器的结构示意图。图 1a 表示 CSTR 产酸发酵罐结构示意图,罐内设气液固三相分离器,为反应区和沉淀区的一体化结构。反

应罐内还设有搅拌装置,通过轴封保证反应区良好的密封条件,运行中由外设的两个换热罐进水自控加热来保持罐内温度为 $35 \pm 1^\circ\text{C}$,水力停留时间控制在 12 h。



a. CSTR 产酸发酵罐;b. 复合厌氧反应池(UASBAF);c. 新型多级环流膜生物反应器(NMBR)。

图 1 实验装置结构示意图

Fig. 1 Experimental structure program

图 1b 表示复合厌氧反应池(UASBAF)结构示意图。UASBAF 是本组合工艺中至关重要的一个工艺,整个工艺中的大部分有机污染物是在此反应池中去除的。反应池将厌氧污泥床与厌氧滤池有机地结合为一体,并设有气液固三相分离器,它能够聚集大量的微生物,形成颗粒污泥-生物膜“动静”态结合的消解有机物的主体,强化了废水与微生物之

间的接触,提高了反应速率,使反应器不但能防止污泥流失,而且对已酸化的有机底物具有很高的去除率,降低了好氧工艺的负荷,其中交叉流生物填料及布水设备在复合厌氧反应池中起着不容忽视的作用。在本实验期间将其水力停留时间控制在 55 h。

图 1c 表示新型多级环流膜生物反应器(NMBR)结构示意图。NMBR 池内设置中空纤维膜组件,污水浸没全部膜组件,池底设曝气头,鼓风机充氧曝气。设备污泥产量少,抗冲击负荷能力强,易于维护管理,与传统膜生物反应器相比可提高污水处理效率 20% 以上。在本研究中稳定运行期内分别控制 HRT 为 24 h(1~40 d)、18 h(41~80 d)、12 h(81~120 d)和 6 h(121~155 d)。

1.4 主要分析项目

主要分析项目的测试方法见表 1。

表 1 实验主要分析项目与方法

Table1 Mainly analysis items and methods

分析项目	分析方法
COD	重铬酸钾法(传统化学法)
BOD ₅	碘量法(五天培养法)
pH 值	仪器法(酸度计)
温度	温度计
碱度	中和滴定法,以 CaCO ₃ 计

2 结果与讨论

2.1 有机质去除情况

组合工艺经过 50 d 的成功启动后,进入到稳定运行阶段。图 2 表示在稳定运行期内组合工艺对有机质的去除情况。从图中可以看出:组合工艺对有机质的去除情况非常理想,对 COD 的去除率一直维持在 99% 以上,而且对 BOD 的去除率更是保持在 99.5% 到 99.9%。当进水 COD 值(质量浓度,以下同)高达 8 000 mg/L 左右时,经过 CSTR-UASBAF-NMBR 这套组合工艺的处理后出水能够达到中水回用的标准。

2.1.1 CSTR 产酸发酵罐有机质的去除情况

稳定运行期内 CSTR 产酸发酵罐对有机质的去除情况见图 3。从图 3a 中可以看出:在稳定运行的 155 d,尽管 CSTR 反应器的进水 COD 值为 5 896~13 014 mg/L,而出水 COD 值仅在 2 146~5 978 mg/L 小范围内波动,平均出水 COD 值为 3 780 mg/L,CSTR 对 COD 去除率为 28.7%~

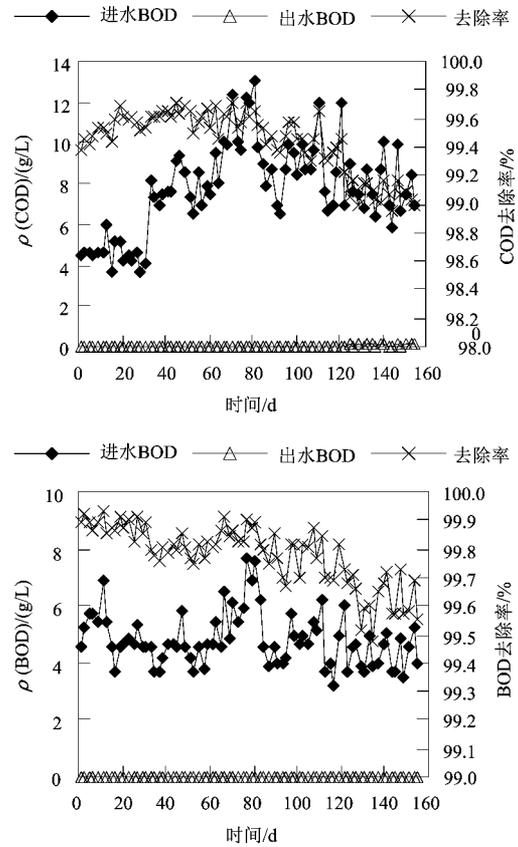


图 2 整套组合工艺对 COD 和 BOD 去除情况

Fig.2 COD and BOD removal in the combined process

66.5%,其 COD 平均去除率为 47.6%。图 3b 表示稳定运行期 CSTR 对 BOD 的去除情况,在稳定运行的 155 d 内,CSTR 反应器进水 BOD 值为 3 214~7 654 mg/L,平均进水 BOD 值为 5 434 mg/L;出水 BOD 值为 1 465~3 968 mg/L,出水平均 BOD 值为 2 440 mg/L,BOD 去除率为 34.5%~64.5%,平均值为 49.1%。通过以上分析表明,CSTR 对玉米深加工废水的有机质具有一定的去除效果。

2.1.2 UASBAFR 有机质的去除情况

图 4 表示稳定运行期 UASBAF 进出水有机质浓度与有机质去除情况。从图中可以看出:在稳定运行的 155 d 左右,UASBAF 反应器在进水 COD 值(2 146~5 987 mg/L)波动较大的情况下,一直保持着稳定的去除率(78.4%~92.2%),平均 COD 去除率达到 85.1%;出水 COD 非常稳定,一直在 1 100 mg/L 以下,在绝大多数情况下 UASBAF 的出水 COD 值都低于 800 mg/L,平均值为 560 mg/L。以上结果说明,UASBAF 反应器不仅能够去除

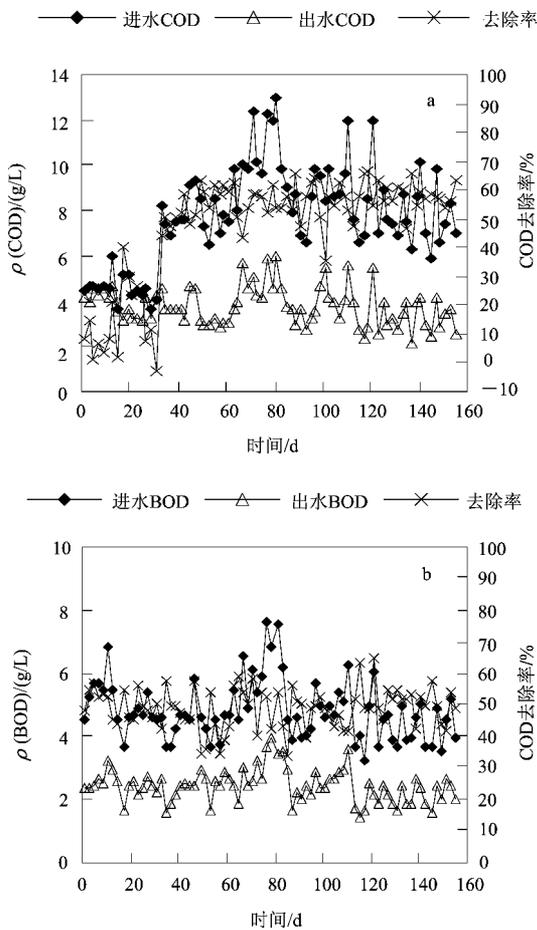


图 3 CSTR 反应器对 COD 和 BOD 去除情况

Fig. 3 COD and BOD removal in the CSTR

玉米深加工废水中的 COD,而且系统比较稳定,进水浓度和负荷对去除率影响不大。与此相对应,UASBAF 的进水 BOD 值为 1 465~3 968 mg/L,出水 BOD 值为 198~605 mg/L,平均出水 BOD 值仅为 385 mg/L,整个运行期间,UASBAF 对 BOD 的平均去除率高达 84.0%。

2.1.3 去除情况及最佳运行条件确定

本研究中除了研究整套生物组合工艺对有机质的去除情况,还对新型多级环流式膜生物反应器(NMBR)处理玉米深加工废水的最佳运行条件进行了详细的研究。实验中将 HRT 控制在 24 h、18 h、12 h 和 6 h,分别考察 NMBR 对玉米深加工废水中有机质的去除情况。图 5 表示了运行阶段 NMBR 对 COD 及 BOD 的去除状况。

从图 5 中可以看出,在整个运行期间,NMBR 进水即为 UASBAF 的出水,当进水 COD 值为 198

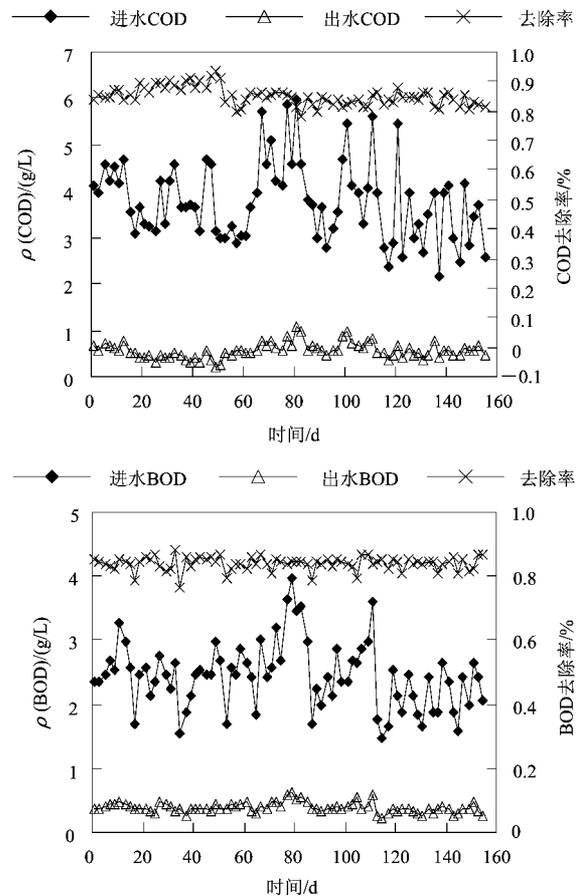


图 4 UASBAF 反应器对 COD 和 BOD 去除情况

Fig. 4 COD and BOD removal in the UASBAF

~1 098 mg/L 时,出水 COD 值则维持在 16~86 mg/L 这一相对狭窄的范围内,试验期间的平均 COD 值为 42.83 mg/L;NMBR 对 COD 平均去除率为 91.97%。而出水 BOD 值为 4~20 mg/L,平均出水 BOD 值为 10.09 mg/L。实验结果表明,NMBR 对有机质具有很高的去除效果。

当 NMBR 处于工况 1(HRT=24 h)条件下,对 COD 和 BOD 的去除效果都非常理想。NMBR 对 COD 和 BOD 的去除率分别稳定在 92.2%~96.3%和 96.5%~98.9%,平均 COD 和 BOD 去除率为 94.25%和 97.7%;出水 COD 值为 16~32 mg/L,平均值为 22.7 mg/L,出水 BOD 值为 4~9 mg/L,平均值为 6.35 mg/L。出水水质非常好,满足《生活杂用水水质标准》要求。

稳定运行期的第 41—80 天,将 NMBR 的 HRT 控制在 18 h,从图中可以看出:NMBR 对 COD 的去除率稳定在 86.8%~96.4%,平均 COD 去除率为 93.11%;出水 COD 值为 25~48 mg/L,平均值为

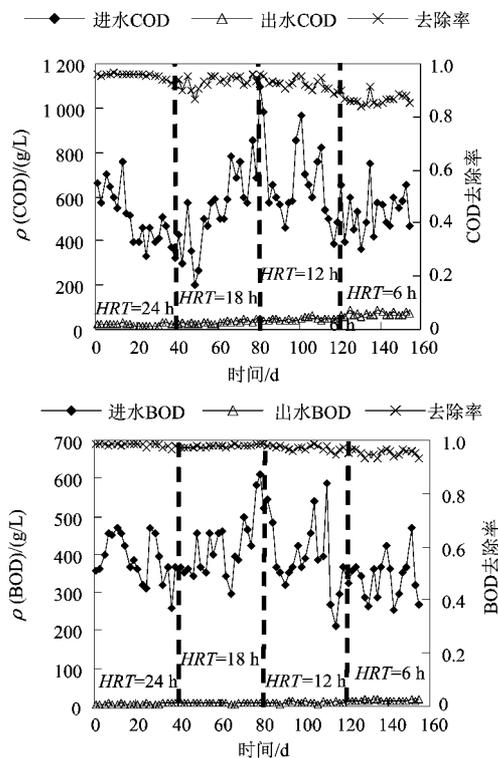


图 5 NMBR 反应器对 COD 和 BOD 去除情况

Fig. 5 COD and BOD removal in the NMBR

33.95 mg/L。BOD 的去除率稳定在 97.1%~98.6%，平均去除率为 97.88%，平均出水 BOD 值为 8.59 mg/L。出水 COD 和 BOD 值仍然能够达到《生活杂用水水质标准》要求。

在稳定运行的第 81—120 天,将 HRT 控制在 12 h,NMBR 的出水 COD 值为 42~61 mg/L,平均出水 COD 值为 47.05 mg/L,整个阶段的 COD 平均去除率为 92.4%。在 HRT 为 12 h 条件下,NMBR 对 BOD 的去除率稳定在 99.6%~99.8%,平均去除率为 99.7%,出水 BOD 值为 7~14 mg/L,平均出水 BOD 值为 10.01 mg/L。可以看出,当 HRT 为 12 h 时,从整个实验阶段看来平均出水水质较好,基本能够实现中水回用。

由以上的数据发现,将 NMBR 的 HRT 控制在 24 h、18 h、12 h 时均能达到《生活杂用水水质标准》要求。为了确定最佳的运行工况条件,实验中继续调整工况条件,在最后的 35 d 将 HRT 控制为 6 h,NMBR 对 COD 的去除率维持在 83.8%~90.9%,出水 COD 值为 54~84 mg/L,平均出水 COD 值为 70.4 mg/L,出水 BOD 值为 15.9 mg/L。

从上述分析可知,在整个实验期间,将 HRT 控

制在 24 h 时,最终出水 COD 值为 22.7 mg/L,出水 BOD 值为 6.35 mg/L;将 HRT 控制在 18 h 时,出水 COD 值为 33.95 mg/L 左右,出水 BOD 值为 8.59 mg/L;当 HRT 为 12 h 时,出水 BOD 和 COD 值分别为 10.01 mg/L 和 47.05 mg/L。然而当 HRT 为 6 h 时,出水水质不能满足中水回用的水质要求。综上所述,将 NMBR 的最佳 HRT 确定为 12 h,在该工况条件下,出水水质能够达到《生活杂用水水质标准》要求。

2.2 ADM1 和 ASM1 对处理效果的模拟效果

本研究模型的建立中,对于 CSTR,由于其搅拌器的连续搅拌,可以认为 CSTR 是完全混合式反应器。ADM1 模型适用于完全混合式反应器。基于 ADM1 速率方程矩阵,将 CSTR 中发生的生物过程分为分解、水解、产酸、产乙酸阶段,根据物料平衡建立平衡方程。由于 UASB 内部的流体流态比较复杂,通过对 UASB 反应过程的分析,发现轴向离散模型和全混串联模型能够较好地反映 UASB 反应器内部的流体流动状态。结合 ADM1 速率方程矩阵和 UASB 流体力学方程,得到 UASBAF 平衡方程。对于 NMBR,其可以当作好氧反应器,因此本研究中在活性污泥 1 号模型(ASM1)基础上,对 NMBR 处理玉米深加工废水过程中的废水特性、化学计量系数和动力学参数进行了估计和测定,建立了结合碳氧化、同时硝化反硝化的活性污泥数学模型。

在建立模型后对模拟系统进行参数调整的过程中发现,一些参数对模拟误差影响较大,即通常所说的敏感参数,而一些参数的变化并不会引起模拟误差的较大改变;因此,参数调整时应抓住敏感参数,但有的参数对各指标模拟误差的影响趋势不一致,这就需要在选择参数的最终结果时进行折中,尽量使各指标的模拟误差不致过大。模型参数受进水水质影响较大,所以根据实际情况对模型参数进行调整是十分必要的。参数的校正之所以是模型应用的难点之一,一方面是由于模型中涉及的参数过多,另一方面则是由于校正过程比较繁琐。校正时要按顺序进行,每次仅可改变一个参数,因而比较耗时。根据 ADM1 和 ASM1 中所提供的化学计量学参数和动力学参数的灵敏度和可变性,从中挑选出可能对模型影响较大的几个参数进行调整。其他的参数和计量数根据 ADM1 和 ASM1 的默认数据进行调整模拟。

建立模型后使用 MATLAB 的符号工具箱中 ode45 命令求常微分方程组的数值解^[5]。

运用厌氧消化模型 ADM1 对 CSTR 和 UASBAF 反应器的运行进行数学模拟^[6-10],结果如图 6a、b 所示。从图中可以看出,在稳定运行的 155 d, CSTR 中 COD 的模拟出现较大的误差,相对误差为 2.60%~30.78%,平均值为 12.26%。造成 ADM1 模拟误差增大的可能原因如下:一是进水 COD 值较高,复杂大分子较多,水解比较困难;二是进水中的 SS 等难溶性组分含量高,造成出水中实

际 COD 值显著高于预测值。模拟值和实测值的差距也有可能是由于常规数据向模型组分数数据转化过程存在的误差放大的结果。然而在对 UASBAF 的模拟中可以看出:ADM1 模型能够较好地模拟 UASBAF 中的出水 COD 值,在实验期间模拟值和实测值的相对误差为 -20.69%~26.08%,平均值为 5.28%。

虽然通过 ADM1 模型能够模拟预测厌氧设备的运行情况,然而本套组合工艺还有后续的 NMBR 反应器,属于好氧设备。所以要基于活性污泥 1 号模型(ASM1),对新型多级环流式膜生物反应器(NMBR)处理玉米深加工废水的运行进行数学模拟^[11-13],如图 6c 所示。

从图 6c 可以看出,模拟值与实测值基本吻合,相对误差为 -10.33%~10.53%,平均相对误差 1.16%,表明静态数学模型在一定程度上能够模拟动态进水。

3 结论

1) 新型组合工艺对玉米深加工废水的处理效能很好,在稳定运行阶段,系统对废水的 COD 和 BOD 去除率分别为 99.43% 和 99.78%。

2) 实验研究表明,新型多级环流式膜生物反应器的最适 HRT 为 12 h。

3) ADM1 和 ASM1 对系统的模拟结果较好,对 CSTR、UASBAF、NMBR 的相对误差分别为 12.26%、5.28% 和 1.16%。

参考文献(References):

- [1] 王红. 吉林省玉米深加工产业循环经济模式研究[D]. 长春:吉林大学,2007:81-100.
Wang Hong. Research on the Model of Recycle Economy about Corn Deep Processing Industry in Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University, 2007: 81-100.
- [2] 尤新. 玉米深加工的循环经济发展道路[J]. 粮食加工, 2007, 32(1): 14-18.
You Xin. Recycle Economy Development of Corn Deep Processing Industry[J]. Grain Processing, 2007, 32(1): 14-18.
- [3] 柴社立,蔡晶,周永昶,等. 水解-好氧组合工艺处理玉米淀粉废水的机理[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 2004, 34(1): 154-157.
Chai She-li, Cai Jing, Zhou Yong-chang, et al. The

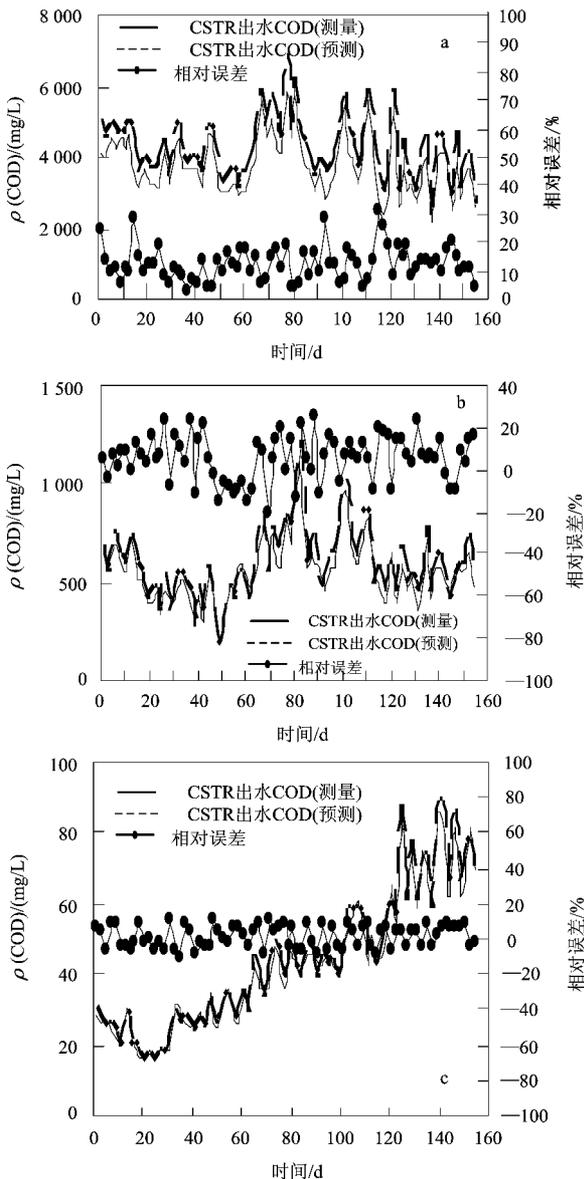


图 6 反应器出水 COD 模拟值与实测值对比

Fig. 6 Simulated and measured COD

- Mechanism of the Combined Hydrolytic-Aerobic Processes to Treat Cornstarch Wastewater[J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2004, 34(1): 154-157.
- [4] 张凤君,赵芝清,周秀清,等.膜生物反应器处理难降解废水的特性研究[J].吉林大学学报:地球科学版,2005,35(6):786-795.
Zhang Feng-jun, Zhao Zhi-qing, Zhou Xiu-qing, et al. Study on the Characteristics of Refractory Wastewater by Membrane Bioreactor [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2005, 35(6): 786-795.
- [5] 陈兆波,陈志强,林海龙.污水处理系统数学模型[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2009:23-50.
Chen Zhao-bo, Chen Zhi-qiang, Lin Hai-long. Mathematical Models of Sewage Disposing System [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2009:23-50.
- [6] 左剑恶,凌雪峰,顾夏声.厌氧消化1号模型(ADM1)简介[J].环境科学研究,2003,16(1):57-61.
Zuo Jian-e, Ling Xue-feng, Gu Xia-sheng. Brief Introduction to Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) [J]. Research of Environmental Sciences, 2003, 16(1): 57-61.
- [7] 谭艳忠,张冰,周雪飞.厌氧消化1号模型(ADM1)的发展及其应用[J].环境污染与防治,2009,31(6):69-72,100.
Tan Yan-zhong, Zhang Bing, Zhou Xue-fei. Development and Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(6): 69-72, 100.
- [8] Rodriguez J, Kleerebezem R, Lema J M, et al. Modeling Product Formation in Anaerobic Mixed Culture Fermentations[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 93(3): 592-606.
- [9] Kleerebezem R, Rodriguez J, Temudo M F, et al. Modeling Mixed Culture Fermentations: The Role of Different Electron Carriers [J]. Water Science and Technology, 2008, 57(4): 493-497.
- [10] Kleerebezem R, Loosdrecht M C M. Waste Characterization for Implementation in ADM1 [J]. Water Science and Technology, 2006, 54(4): 167-174.
- [11] 刘光莲.活性污泥数学模型在污水处理中的研究和应用进展[J].水科学与工程技术,2009(1):31-33.
Liu Guang-lian. Research and Application Process of Activated Sludge Model [J]. Water Science and Engineering, 2009(1): 31-33.
- [12] 季民,霍金胜.活性污泥数学模型的研究和应用[J].中国给水排水,2001,17(8):18-22.
Ji Min, Huo Jin-sheng. Research and Application of Activated Sludge Model [J]. China Water and Wastewater, 2001, 17(8): 18-22.
- [13] Hulsbeek J J W. A Practical Protocol for Dynamic Modelling of Activated Sludge Systems [J]. Water Science and Technology, 2002, 45(6): 127-136.