

膨胀颗粒污泥床反应器在低温低浓度下的动力学研究

董春娟¹, 吕炳南²

(1. 太原大学 环境工程系, 山西 太原 030009; 2. 哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

[摘要] 在考虑膨胀颗粒污泥床 (EGSB) 反应器的反应动力学、水力动力学和热动力学特点的基础上, 建立了 EGSB 反应器在低浓度下的基质降解动力学模型, 求出 EGSB 反应器在进水 COD 450 mg/L、35、15 (与 35 同样的液体上升流速) 和 15 (提高液体上升流速至最佳) 3种运行条件时的速率常数分别为 3.91×10^3 , 1.07×10^3 , $0.254 \times 10^3 \text{ d}^{-1}$ 。用 Arrhenius 方程分析了温度对速率常数的影响, 计算出 EGSB 反应器在提高液体上升流速前后的活化能分别为 $4.897 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 和 $1.197 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。低温使速率常数明显降低, 但液体上升流速的提高却能显著提高速率常数, 降低活化能。

[关键词] 膨胀颗粒污泥床反应器; 低温; 低浓度; 速率常数; 活化能; 动力学

[中图分类号] X703.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2006)03-0185-05

Kinetics of EGSB Reactor at Low Temperature and Low Concentration

Dong Chunjuan¹, L. Bingnan²

(1. Department of Environmental Engineering, Taiyuan University, Taiyuan Shanxi 030009, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150090, China)

Abstract: The substrate degradation kinetic model of the expanded granular sludge bed (EGSB) reactor at low concentration was founded according to its characteristics of reaction kinetics, hydrokinetics and thermokinetics. When the influent COD is 450 mg/L, the rate constant of the EGSB reactor at 35, 15 (with an equal liquid upflow velocity to 35) and 15 (with an optimal liquid upflow velocity) are 0.391×10^3 , 0.107×10^3 , $0.254 \times 10^3 \text{ d}^{-1}$, respectively. The effect of temperature on the rate constant was analyzed with Arrhenius equation. The activation energies before and after increasing the liquid upflow velocity of the EGSB reactor are 4.897×10^4 and $1.197 \times 10^4 \text{ J/mol}$. This shows that low temperature can apparently decrease the rate constant, but high liquid upflow velocity can remarkably increase the rate constant and decrease the activation energy.

Key words: expanded granular sludge bed reactor; low temperature; low concentration; rate constant; activation energy; kinetics

目前大量工业废水不能达标排放, 80% 以上的生活污水不经处理就排放是造成我国水污染严重的根本原因。因此, 研究开发低费、高效的污水处理技术是必要的。20世纪 80年代, 新型高速厌氧反应器的出现, 使厌氧处理技术逐渐成为一种能够满足环境质量要求的较为经济的热门和核心技术。

膨胀颗粒污泥床 (Expanded Granular Sludge Blanket, EGSB) 反应器既保持了厌氧流化床 (Anaerobic Fluidized Beds, AFB) 的液体上升流速高、混合效果好、传质效率高、有机负荷高的特点, 又吸取了上流

式厌氧污泥床 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) 反应器内颗粒污泥的形成和三相分离的设计优势, 从而可高效截留污泥、保证反应器内污泥的高浓度, 是目前很有发展前景的高速厌氧反应器。

[收稿日期] 2005-10-11; **[修订日期]** 2006-01-12。

[作者简介] 董春娟 (1970—), 女, 山西省临汾市人, 博士, 副教授, 研究方向为污水厌氧处理技术。电话: 0351-5656602; 电邮: chunjuand@126.com。

[基金项目] 建设部 2002年科学技术计划科研攻关项目 (02-2-2)。

EGSB 反应器的这些特点不仅使它在处理低浓度废水方面有很大的优势,而且使它对低温废水的高效处理也成为可能^[1-4]。

本工作基于 EGSB 反应器的反应动力学、水力动力学和热动力学特性,分析了 EGSB 反应器内微生物比增长速率表达式,不同温度、不同液体上升流速时 EGSB 反应器速率常数 (K)的变化规律,并对 EGSB 反应器在不同温度和液体上升流速下的 K和活化能 (E, J/mol)进行了计算,对 EGSB 反应器在低温、低浓度条件下的高效稳定运行机理进行了探讨,以期对 EGSB 反应器的设计和运行提供一些参考。

1 实验部分

1.1 实验装置及工艺流程

实验用 EGSB 反应器的总体积为 16.5 L,反应区的体积为 10.0 L,反应器内径为 90 mm,高径比为 19:1。

EGSB 反应器废水处理工艺流程见图 1。将进水和回流水用泵提升至高位水箱,水箱出水合流经水浴锅维持适宜温度进入 EGSB 反应器。将水银温度计插入 EGSB 反应器中部取样口以准确指示 EGSB 反应器内的温度。气体收集装置中的水封用于稳压,气体经水封瓶后,可经 CO₂ 吸收瓶、通过 Mariotte 瓶、量筒计量甲烷产量;也可不经 CO₂ 吸收瓶,直接通过 Mariotte 瓶和量筒计量总产气量。

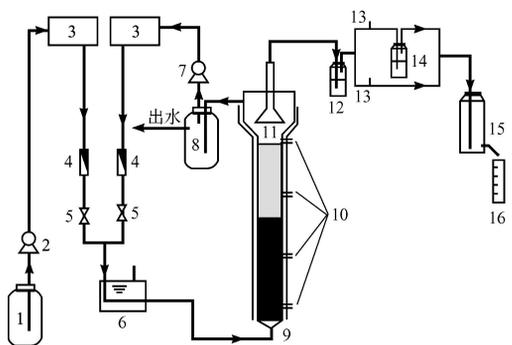


图 1 EGSB 反应器废水处理工艺流程

- 1 进水桶; 2 进水泵; 3 水箱; 4 流量计; 5 调节阀;
- 6 水浴锅; 7 回流泵; 8 回流桶; 9 EGSB 反应器;
- 10 取样口; 11 三相分离器; 12 水封瓶; 13 阀门;
- 14 CO₂ 吸收瓶; 15 Mariotte 瓶; 16 量筒

1.2 实验用水

EGSB 反应器进水用瓶装啤酒、蔗糖,并按 COD (N) (P) = 100:3:1, (S) (P) =

1:2, (S) (Fe²⁺) = 3:1, (Fe²⁺) (Co²⁺) (Ni²⁺) = 10:1:2 分别加入 NH₄Cl, KH₂PO₄, Na₂S · 9H₂O, FeCl₂ · 4H₂O, CoCl₂ · 6H₂O, NiCl₂ · 6H₂O 等营养物质配制而成。

1.3 实验方法

在进水 COD 为 450 mg/L 的条件下,实验分 3 个阶段进行:首先在 35℃ (中温)条件下稳定运行;然后将 EGSB 反应器内的温度降至 15℃ 低温稳定运行;最后在保持 15℃ (低温)不变的条件下将液体上升流速提高至最佳并保持稳定运行。

用重铬酸钾法定期测定水力停留时间 (HRT) 分别为 3.4, 2.3, 1.7, 0.9 h 时的进出水 COD。

2 动力学模型探讨及有关常数的求定

2.1 EGSB 反应器内微生物比增长速率模型的建立

根据 EGSB 反应器的反应动力学、水力动力学和热动力学等特性,对废水处理中常用的 Monod 模型中微生物比增长速率 (μ)的表达式 (见式 (1))做如下修正。

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

(1)考虑到微生物浓度对半饱和常数 (K_s),即微生物对基质亲和力的影响,故用 K_sX 代替 Monod 模型中的 K_s, μ 的表达式为

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s X + S} \quad (2)$$

式中, μ_{max} 为最大比增长速率; S 为有机底物的浓度; X 为混合液中微生物的浓度。

(2)考虑到 EGSB 反应器内液体上升流速、污泥的结构和生态特性等因素的影响, μ 的表达式可表示为

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{fK_s X + S} \quad (3)$$

式中, f 为污染物与微生物间的接触系数。

(3)温度可通过以下两种方式影响生化反应:影响酶的反应速率;影响基质向细胞的扩散速率。这样,温度相应会影响比增长速率中的两个参数,即 μ_{max} 和 K_s, K_s 的倒数表示微生物对基质的亲和力,该值越大,微生物对基质的亲和力越强。为此,在比增长速率表达式中引入反映温度对反应速率的影响系数 (k)和温度影响微生物对基质亲和力的系数 (k'),故 μ 的表达式可表示为

$$\mu = k\mu_{\max} \frac{S}{fK_s X + S} \quad (4)$$

式 (4)即为 EGSB 反应器内微生物的比增长速率表达式。

2.2 EGSB反应器在低浓度条件下的基质降解动力学

设定 μ 与污染物的比降解速率 (v) 呈比例关系, 即 $\mu = kv$, 则可以得出如下与反应动力学、水力动力学和热动力学等特性有关的 v 表达式:

$$v = -\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = kv_{max} \frac{S}{fK_S X + S}$$

即

$$-\frac{dS}{dt} = kv_{max} \frac{XS}{fK_S X + S} \quad (5)$$

在低浓度条件下, $S \ll fK_S X$, 式 (4) 可简化为:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{kv_{max}}{fK_S} S = KS \quad (6)$$

式中, K 为速率常数, $K = \frac{kv_{max}}{fK_S}$ 。

与中温时相比, 低温使污染物的最大比降解速率减小 (由 v_{max} 减小为 kv_{max}), K_S 增大 (考虑系数 f)。但另一方面, 由于 EGSB 反应器内的液体上升流速较高, 混合效果好, 能保持良好的传质效果, 从而使 K_S 降低 (考虑系数 f)。即在 EGSB 反应器内, 虽然低温使得 v_{max} 降低, 但在低温和高的液体上升流速的共同作用下, K_S 却有可能会降低。所以, 对 EGSB 反应器处理低温、低浓度废水时的动力学分析, 不但要确定 EGSB 反应器内污染物的最大比增长速率 ($v_{max} = kv_{max}$) 和半饱和常数 ($K_S = fK_S$), 更为重要的是分析二者的比值, 即 K 的大小。

2.3 EGSB反应器在低浓度条件下的速率常数的求解

根据 EGSB 反应器在不同温度、不同液体上升流速条件下处理低浓度废水时的运行情况, 分析温度、液体上升流速对 K 的影响。

2.3.1 物料平衡方程的建立

在建立 EGSB 反应器物料平衡方程时, 首先做如下假设: (1) 整个系统在稳态下运行; (2) EGSB 反应器内是完全混合的; (3) 进水中不含微生物; (4) 生化反应仅仅发生在污泥床, 因在实验中发现, 稳定运行时 EGSB 反应器下部的污泥浓度是上部污泥浓度的 10 倍左右, 反应器上部污泥浓度很低。实验中对 EGSB 反应器内不同高度 COD 去除率进行分析, 发现 EGSB 反应器不同高度的 COD 去除率与出水 COD 去除率相差不大。

EGSB 反应器的物料平衡见图 2。

图 2 中, Q 为进水量; Q_r 为回流量; V_f, V_s, V_c 分别为污泥床、污泥悬浮层和沉淀区的容积; X, X_c 分别为污泥床和污泥悬浮层的污泥浓度; S_0, S_c 分别

为 EGSB 反应器进出水中有机底物的质量浓度。

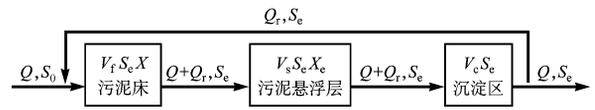


图 2 EGSB 反应器的物料平衡

根据图 2 建立的污泥床内的物料平衡方程为

$$S_0 Q + V_f \frac{dS}{dt} = S_c Q \quad (7)$$

将式 (6) 代入式 (7), 并整理可得

$$\frac{S_0 - S_c}{t} = KS_c \quad (8)$$

式中, t 为污泥床中的水力停留时间, $t = V_f / Q$ 。

2.3.2 速率常数的求解

对实验的 3 个运行阶段的运行效果进行对比分析, 结果见表 1。并根据表 1 的实验数据和式 (8), 采用图解法求得各个温度下的 K , 见图 3。

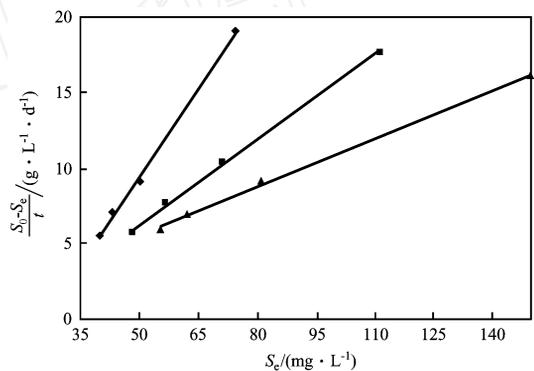


图 3 速率常数的求解

35 时, $r=0.999$; 15 时 (流速高于 35), $r=0.999$;
15 时 (流速同 35), $r=0.991$

通过图 3 求出不同运行条件时的 K : 35 时, $K=3.91 \times 10^2 \text{ d}^{-1}$; 15 (与 35 同样的液体上升流速)时, $K=1.07 \times 10^2 \text{ d}^{-1}$; 15 (提高液体上升流速至最佳)时, $K=2.54 \times 10^2 \text{ d}^{-1}$ 。

由此可见, 其他运行条件不变, EGSB 反应器内温度的降低会使 K 大幅度降低, 但在温度降低的同时液体上升流速适当提高时 K 又会明显增加, COD 去除率也相应发生变化。如本实验, 在 HRT 为 0.9 h, 液体上升流速 (V_{up}) 为 3.0 m/h 左右的运行条件下, 当 EGSB 反应器内的温度由 35 降至 15 时, K 由 3.91×10^2 降至 1.07×10^2 , COD 去除率相应地也由 84.32% 降至 68.9%。但将 V_{up} 由 3.0 m/h 提高至 4.2 m/h 时, K 由 1.07×10^2 提高至 2.54×10^2 , 相应地 COD 去除率也由 68.9% 提高至 76.70%。由此可见, EGSB 反应器内的反

应动力学因素 (如液体上升流速、传质效果等)能在一定程度上缓解温度降低对反应器运行效果产

生的不利影响,使 EGSB 反应器在低温下也能高效运行。

表 1 不同温度时 EGSB 反应器的运行情况

温度 /	$V_{up} / (m \cdot h^{-1})$	HRT/d		COD / (mg · L ⁻¹)		$\frac{S_0 - S_e}{t} / (mg \cdot L^{-1} \cdot d^{-1})$
		反应器	污泥床	进水	出水	
35	2.8	0.140	0.079	491.90	39.50	5 726.58
	2.8	0.096	0.054	408.85	43.95	6 757.41
	2.8	0.071	0.042	420.99	50.64	8 817.86
	3.0	0.037	0.021	473.62	74.26	19 017.14
15	3.6	0.140	0.079	478.14	48.55	5 437.85
	3.6	0.096	0.054	438.25	56.67	7 496.30
	3.9	0.071	0.042	476.09	71.71	10 244.52
	4.6	0.037	0.021	481.71	111.27	17 640.00
	2.8	0.140	0.079	478.14	55.43	5 350.76
	2.8	0.096	0.054	438.25	62.15	6 964.81
	2.8	0.071	0.042	476.09	80.67	9 414.76
	3.0	0.037	0.021	481.71	149.78	15 806.79

2.4 EGSB反应器活化能的计算

温度和浓度是影响反应速率 (r)的两个重要参数,一般可用以下动力学方程表示^[5]

$$r = kf(c) \quad (9)$$

式(9)中的 f(c)反映了浓度的影响;K反映了温度的影响。

温度作为一个强度因素,对反应的影响与浓度不同。浓度的影响遵照质量作用定律,反应速率与浓度之间成幂数关系;而温度的影响则比浓度的影响大得多,反应速率与浓度之间呈指数关系,一般用 Arrhenius 方程来表征

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \quad (10)$$

式中,R为气体常数,J/(mol · K);k₀为指(数)前因子,与k的单位(d⁻¹)相同;T为热力学温度,K。

E是 Arrhenius 方程的一个核心内容,可以用两个速率常数(k₁和k₂)通过下式求得:

$$E = R \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (11)$$

根据式(11)求出在提高液体上升流速前后EGSB反应器的E分别为4.897 × 10⁴ J/mol和1.197 × 10⁴ J/mol,由此可以看出,提高液体上升流速后EGSB反应器的E明显降低。周琪^[6]对UASB反应器进行分析后得出其E为3.07 × 10⁴ J/mol,应该注意的是,当液体上升流速提高到最佳时,EGSB反应器的E明显低于UASB反应器的E,这说明EGSB反应器对温度的变化极不敏感,即EGSB反应器能够在低温下高效稳定运行。

EGSB 反应器之所以能够维持 1.197 × 10⁴

J/mol的低E,保证其在低温下获得良好的运行效果,是因为EGSB反应器有以下特点:(1)EGSB反应器内形成了沉淀性能良好的颗粒污泥及三相分离器的设计,使反应器内的污泥保持很高的浓度,而且颗粒污泥粒径大小适宜,能够提供较大的废水与污泥接触的表面积;(2)EGSB反应器内能保持相对较高的液体上升流速,保证泥水良好接触,强化传质过程,促进基质与污泥的接触,最大限度地利用了颗粒污泥的生化处理能力,减轻了由于传质限制对生化反应速率的负面影响;(3)EGSB反应器内能形成特殊结构的颗粒污泥,促进基质向微生物细胞的扩散,从而可有效降低E。所以,合理的设计、结构和性能良好的颗粒污泥的形成、适宜的液体上升流速是保证EGSB反应器高效稳定运行的关键。

3 结论

a)对于进水COD为450 mg/L左右的低浓度废水,膨胀颗粒污泥床(EGSB)反应器在35、15(与35时同样的液体上升流速)和15(提高液体上升流速至最佳)3种运行条件时的速率常数(K)分别为3.91 × 10², 1.07 × 10², 2.54 × 10² d⁻¹。温度的降低会使速率常数大幅度降低,但液体上升流速(V_{up})的提高能在一定程度上缓解温度降低对膨胀颗粒污泥床反应器运行效果产生的不利影响,保证该反应器能在低温、低浓度下高效运行。

b)利用 Arrhenius 方程分析温度对速率常数(K)的影响,计算出膨胀颗粒污泥床反应器在提高液体上升流速前后的活化能(E)分别为4.897 × 10⁴

J/mol 和 1.197×10^4 J/mol。膨胀颗粒污泥床反应器内相对较高的液体上升流速能够使膨胀颗粒污泥床反应器保持很低的活化能,这在一定程度上缓解了温度的降低对膨胀颗粒污泥床反应器高效运行所产生的不利影响,是保证膨胀颗粒污泥床反应器在低温、低浓度下高效稳定运行的关键。

参 考 文 献

- Lettinga G, Rebac S, Zeeman G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment Trends in Biotechnol, 2001, 19(9): 363 ~ 370
- Rebac S, Ruskova J, Gerbens S, et al High-rate anaerobic treatment of malting wastewater in a pilotscale EGSB system under psychrophilic conditions Chem Tech Biotechnol, 1997, 68: 135 ~ 146
- Kato M T, Field J A, Lettinga G. The anaerobic treatment of low strength wastewaters in UASB and EGSB reactors W at Sci Tech, 1997, 36(6~7): 375 ~ 382
- Kato M T, Field J A, Versteeg P, et al Feasibility of expanded granular sludge bed reactor for anaerobic treatment of low strength soluble wastewater Biotechnol Bioeng, 1994, 44(5): 469 ~ 479
- 郭汉贤. 应用化工动力学. 北京: 化学工业出版社, 2003. 7
- 周琪. UASB 反应器处理低浓度有机废水的机理研究. 同济大学学报, 1995, 23(2): 192 ~ 196

(编辑 刘建新)



欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告



欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《化工环保》主要报道化工、石油化工、轻工、冶金、煤炭、制药、市政等行业的环保科研成果、三废治理与综合利用技术、污染物分析检测技术、清洁生产技术、环境影响评价方法、环保管理经验及方针政策、环保设备与药剂、国内外环保科技简讯及发展动态等。

有意在我刊发布广告者, 请与我刊广告部联系
 电话: (010)64211381 59202466
 传真: (010)64211381 64295032
 通讯地址: 北京 1442 信箱《化工环保》编辑部
 邮编: 100013 E-mail: hghb@brici.ac.cn

若向《化工环保》杂志投稿, 请用电子邮件的方式邮至:
hghb@brici.ac.cn (请勿投寄纸稿)

★《化工环保》创刊于1980年, 国内外公开发行人, 是全国中文核心期刊。

★《化工环保》杂志现正在筹建理事会, 诚邀国内外环保界著名学者和知名企业家加入, 并欢迎有实力的大型企业参与协办。

欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅 欢迎投稿