

结合水动力学的厌氧消化1号模型在 UASB反应器中的应用

何佳, 霍颖超, 张泽, 穆杨, 曾建雄

(中国科学技术大学环境工程实验室, 安徽合肥 230026)

摘要:建立了新型的以厌氧消化1号模型为基础的对流扩散模型来模拟升流式厌氧污泥床反应器, 在此模型中同时考虑了水动力学及生化动力学. 模型涉及的偏微分方程借助中心有限差分法在 Matlab 中编程进行求解. 示踪剂实验与两组有机负荷冲击实验分别用于验证对流扩散模型的水动力学及生化动力学, 结果显示模拟数据与实验数据能很好地吻合. 此外, 所建立的模型还能反映不同高度处的反应器状态, 借助这个优势可以在反应器遭受异常情况时进行预警.

关键词:升流式厌氧污泥床反应器(UASB); 水动力学; 生化动力学; 厌氧消化1号模型

中图分类号:X131 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2014.08.004

引用格式: He Jia, Huo Yinchao, Zhang Ze, et al. Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 combining hydrodynamics in UASB reactor[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(8):655-660.

何佳, 霍颖超, 张泽, 等. 结合水动力学的厌氧消化1号模型在UASB反应器中的应用[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(8):655-660.

Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 combining hydrodynamics in UASB reactor

HE Jia, HUO Yinchao, ZHANG Ze, MU Yang, Raymond J Zeng

(Environmental Engineering Laboratory of University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A novel Anaerobic Digestion Model No. 1 based dispersive model was developed to simulate the upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB), in which both hydrodynamics and bio-dynamics were taken into account. The partial differential equations in the model was solved by finite difference method in Matlab. A tracer study and two loading-shock experiments were used to validate the reactor's hydrodynamics and bio-dynamics, respectively. The simulated data match the experimental data very well. Besides, the developed model can reflect the reactor's status at different heights, which makes it possible to give early warnings in abnormal situations.

Key words: upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB); hydrodynamics; bio-dynamics; anaerobic model No. 1

收稿日期:2014-05-06;修回日期:2014-06-06

基金项目:中国高技术研究发展(863)计划(2011AA060901),国家自然科学基金(51222812)资助.

作者简介:何佳,女,1988年生,硕士生.研究方向:厌氧消化过程的数学模拟. E-mail: hejiahj@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:曾建雄,博士/教授. E-mail: rzeng@ustc.edu.cn

0 引言

升流式厌氧污泥床(UASB)反应器自首次引入后,就一直被视为一种能处理生活污水及高浓度工业废水的高性价比生物处理方式. 由于 UASB 反应器具有明显的矿化污染物和回收污染物中能源的优势^[1-2],且聚集在反应器底部的微生物菌群极易形成絮体及颗粒,沉降性能好不易随水流出^[1,3],再加上进水 and 气泡的扰动使得微生物和废水能更好地接触,因此 UASB 反应器近年来在废水处理中的应用越来越多^[1,4-5].

厌氧消化 1 号模型(ADM1)自从于 2001 年国际水协发布以来^[6],已经被广泛应用于厌氧消化过程的模拟,特别是一些研究人员已成功将其用于模拟处理各类废水的 UASB 反应器,如鸦片生物碱废水,草青贮饮料消化液,3,4-二氯硝基苯等^[7-9]. 在这些工作中,研究人员都将 UASB 反应器看成理想的全混流,在此基础上建立基于 ADM1 的数学模型对 UASB 反应器进行模拟^[10-12]. 然而,近年来许多研究探讨了 UASB 反应器在不同条件下的水动力学特性^[13-15],结果表明,UASB 反应器的流态非常重要而且比较复杂,不能用简单的全混流模式来表述. 例如,Batstone 等^[15]研究表明 UASB 反应器的流态应该介于全混流及活塞流之间. 另外一些文献指出 UASB 反应器的水动力学可以用一个带有合适扩散系数的对流扩散模型进行描述^[13-14,16]. 因此,为了更好地对 UASB 反应器进行模拟,在建立数学模型时需要同时考虑生化过程以及其独特的水力学特性. 然而,据已有文献来看,目前关于这方面的研究非常有限^[17-18].

本文建立了一个新型的同时考虑 UASB 反应器水动力学和生化动力学、以 ADM1 模型为基础的对流扩散模型. 通过锂离子示踪剂实验,确定了 UASB 反应器的水动力学参数,所建立的对流扩散模型能很好地模拟反应器的水动力学特征,两次有机负荷冲击实验也证实了所建立模型可以用于 UASB 反应器的生化反应模拟.

1 材料和方法

1.1 厌氧升流式污泥床反应器的运行

UASB 反应器概图如图 1 所示. 反应器总体积 5.6 L,反应区体积 2.9 L,内部直径为 0.7 dm,高度为 10.6 dm,反应器外部包裹恒温水浴层,温度维持

在 $(37 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. 3 个取样口分别分布在 5.2, 7.2, 10.6 dm 处,其中取样口 3 为出水口. 2 个蠕动泵(BT00-100M, Longer Co.)分别用来控制进水葡萄糖及底物速率.

UASB 反应器接种的颗粒污泥来源于膨胀颗粒污泥床,位于山东省滨州市华义处理淀粉的污水处理厂. 接种之后,用纯度大于 99.99% 的氮气对反应器进行曝气,曝气时间为 20 min. 在反应器启动完成后,反应器的运行模式从批处理模式转变为连续流模式. 达到稳定状态后,反应器进水流速为 0.2 L/h,相应的水力停留时间(HRT)维持在 28 h,进水溶液由 A 和 B 以 1:1 配比而成,其中 A 溶液组成如下: $\text{KCl } 5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O } 7.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Cl } 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Na_2SO_4 0.08 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O } 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O } 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_3BO_3 0.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 1.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O } 3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O } 3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O } 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NaHCO_3 3.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. NaHCO_3 被选为实验的缓冲盐,进水浓度为 3.5 g/L. B 溶液为葡萄糖,进水 COD(化学需氧量)维持在 3.3 g/L.

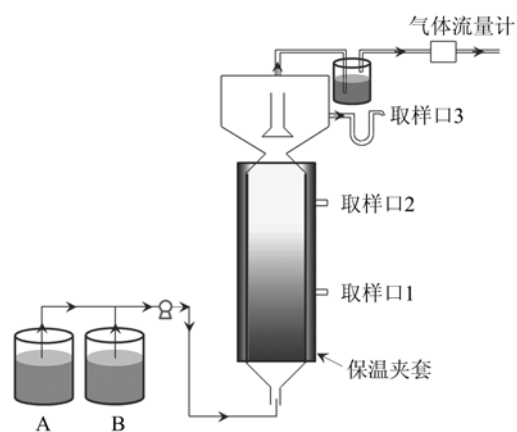


图 1 UASB 反应器装置图

Fig. 1 Schematic of UASB reactor

1.2 实验方法及检测方法

反应器稳定运行后进行了示踪剂实验,锂离子(Li^+)由于具有易于分析而且不与反应器中其他物质起反应的特性,被用作示踪剂. 在 $t=0$ 时,将包含 480 mg 硫酸锂(Li_2SO_4)的溶液从反应器进水口注入. 反应器的 3 个取样口每 2 h 取一次样,并进行锂离子浓度分析. 示踪剂实验完成后进行了两组冲击

实验 R1 和 R2, 其中 R1 为 6 倍冲击实验, 即进水 COD 负荷提升到 19.8 g/L. 反应器完全恢复后, 将进水 COD 负荷提升到 5 g/L, 在此条件下进行 R2, 即 3 倍冲击实验, 将进水 COD 负荷提升到 15 g/L. 两次冲击时间均为 24 h, 在示踪剂实验及冲击实验中, HRT 均维持 28h 不变.

实验中取得的样品首先经 10 000 r/min 的离心机离心 5 min, 取上层清液用 0.45 μm 的微滤膜过滤, 再注入仪器进行分析. Li^+ 用电感耦合等离子体发射光谱(ICP OES Optima 7300 DV)进行检测. 用于测定 VFA 浓度的样品先经 3% 体积分数甲酸进行酸化, 随后注入带有火焰离子化检测器的气相色谱(Agilent 7890, CA)进行检测. 实验过程中产生的气体通过在排气口设置的气体气量表进行记录, 气体的组分通过带有热传导检测器的气相色谱(Lunan model SP7890, CN)进行分析.

1.3 以 ADM1 为基础的对流扩散模型的建立

由于 UASB 反应器为非理想流态, 反应器内存在浓度梯度, 因此引入对流扩散模型来描述 UASB 中可溶性组分及微生物量沿着反应器高度的分布. 对流扩散系数 $D(\text{dm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$ 是模型中的关键参数. 示踪剂 Li^+ 在反应器内的分布随反应器的高度及时间而变化, 示踪剂的对流扩散如式(1)所示^[13-14, 18], 这充分考虑了时间及高度两个因素的影响, Danckwerts 左右边界条件如式(2)和(3)所示.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left[D_1 \frac{\partial C}{\partial s} \right] - u \frac{\partial C}{\partial s} \quad (1)$$

$$D_1 \frac{\partial C}{\partial s} = u(C_i - C_0), \quad s = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial s} = 0, \quad s = H \quad (3)$$

式中, $C/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为示踪剂浓度, s/dm 为反应器距底部高度, H/dm 为反应器总高度, $u/(\text{dm} \cdot \text{d}^{-1})$ 为上升流速, $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为进水示踪剂浓度, $C_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为示踪剂的左边界浓度.

可溶性底物及不可溶的微生物菌群沿着反应器高度的分布分别如式(4)和式(5)所示.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left[D_1 * \frac{\partial C_i}{\partial s} \right] - u * \frac{\partial C_i}{\partial s} + r_{c,i}(s, t) \quad (4)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left[D_2 * \frac{\partial X_i}{\partial s} \right] - u * \frac{\partial X_i}{\partial s} + r_{X,i}(s, t) \quad (5)$$

式中, $C_i/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 为溶解性物质浓度(以 COD 计), $D_1/(\text{dm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$ 为可溶性物质的扩散系数, $D_2/(\text{dm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$ 为不可溶性物质的扩散系数, i 为反

应器中组分标号; $r_{c,i}(s, t)$ 为可溶性组分的净转化速率, $r_{X,i}(s, t)$ 为不可溶性组分的净转化速率; $X_i/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 为生物量浓度(COD). 上述方程等号左边表示可溶性部分及生物量部分的变化量, 等号右边的前两项分别表示扩散项和对流项, 第三项表示参与生物动力学带来的变化量. 方程中的生物动力学反应来源于 ADM1 模型. 不可溶的生物量的分布与可溶性底物的分布在反应器中可以用相同的扩散方程来描述, 生物量的扩散系数 D_2 通过模拟结果与实验数据推断而来. 另外, 由于生物量在污泥床上部几乎不存在, 因此在模型中将这部分的生物量视为零. 考虑到反应器三相分离器部分横截面积明显大于下部的反应区, 因此, 在所有的偏微分方程(PDE)中, 采用了两个不同的上升流速: 当 $0 < s < h_1$ 时, $u = u_1$; 当 $h_1 < s < h_2$ 时, $u = u_2$, 并且 $u_1 > u_2$. 其中 $u_1/(\text{dm} \cdot \text{d}^{-1})$, $u_2/(\text{dm} \cdot \text{d}^{-1})$ 分别为反应区和三相分离区的上升流速, h_1/dm , h_2/dm 分别为两区的高度.

模型中涉及的 PDE, 采用中心有限差分法在 Matlab(R2010a)中编程进行求解.

2 结果和讨论

2.1 反应器运行状态

UASB 反应器在稳定状态时, 出水 pH 维持在 7.2 ± 0.3 , 出水口几乎检测不到 VFA, 产气速率为 $(0.4 \pm 0.02) \text{L/h}$, 其中甲烷的体积分数为 53% ~ 59%.

2.2 反应器的水动力学

通过扩散模型模拟的水力学结果如图 2 所示. 模拟结果与实验数据吻合度非常高, 计算所得标准偏差为 0.26, 在此模型中得到的扩散系数为 $1.2 \text{dm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$. 在扩散方程中采用了两个上升流速, 而不是在整个反应器内用同一个上升流速, 可能是模拟结果较好的原因之一. 从理论上来说, 越接近于反应器进水口处的样品, 就越快达到峰值^[19]. 实验数据也反映了这个趋势. 在本研究中, 取样口 1 和 3 处的达到峰值的时间分别为 20, 15 h, 有 5 h 的差距. 这也意味着 UASB 反应器的流态介于全混流和活塞流之间^[15].

2.3 以 ADM1 为基础的对流扩散模型的验证

在以 ADM1 为基础的对流扩散模型中, 尽管每个参数都会影响模型的输出, 但影响程度有大有小, 因此需要对相关参数进行敏感度分析以识别模型中

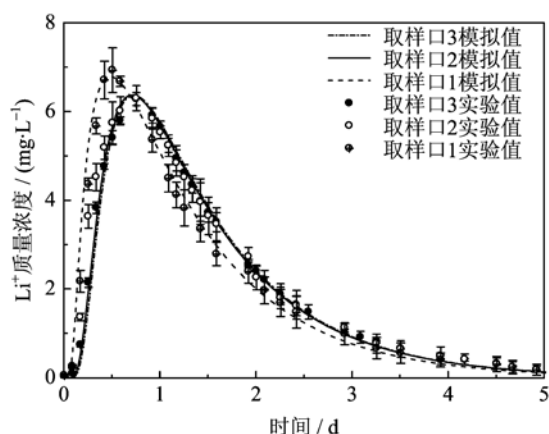


图 2 通过扩散模型模拟的 3 个取样口处的示踪剂曲线变化图

Fig. 2 Simulation result of the three ports' tracer concentration trends by the diffusive model

的关键参数,从而减少模型参数调节的复杂性. 敏感度分析采用“绝对-相对”方法进行, $\delta_{y,p}^{a,r} = p \frac{\partial y}{\partial p}$, 其中 y 为模型中的变量, p 为模型中进行敏感度分析的常数参数, $\delta_{y,p}^{a,r}$ 为敏感度分析输出. 敏感度分析表明, 丙酸最大比降解速率 $k_{m_pro}/(d^{-1})$ 和乙酸最大比降解速率 $k_{m_ac}/(d^{-1})$ 分别对丙酸及乙酸的输出值影响显著, 如图 3 所示. 在模型的验证中, 主要针对这两个参数进行了调节. 两次冲击实验中校正后的参数值如表 1 所示. 模型当中用到的其他参数值来源于原始 ADM1 模型.

表 1 模型参数值列表(单位: d^{-1})

Tab. 1 Parameters in the developed model (unit: d^{-1})

	稳定状态		冲击实验	
	k_{m_pro}	k_{m_ac}	k_{m_pro}	k_{m_ac}
R1	15	12	8.6	8.8
R2	13	10	7	7.35

R1 中出水口处的丙酸及乙酸的浓度变化实验曲线及模拟曲线如图 4 所示, 两者能很好地吻合, 也证实了模型的可行性. 在此模型中, 颗粒污泥的状态除受到进水流速的影响外, 还受到自身重力的影响, 因此不像可溶性物质那样自由, 因此扩散系数相对来说偏小. 根据实验数据估计得到 D_2 的值为 $0.85 \text{ dm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$. 由于生物量大多聚集于反应器的底部, 只有非常少的一部分存在于污泥床之上, 因此 $s=4 \text{ dm}$ 被选为界限, 此界限以上的生物量视为零. 遭受冲击时, 丙酸及乙酸的最大比吸收速率比稳定状

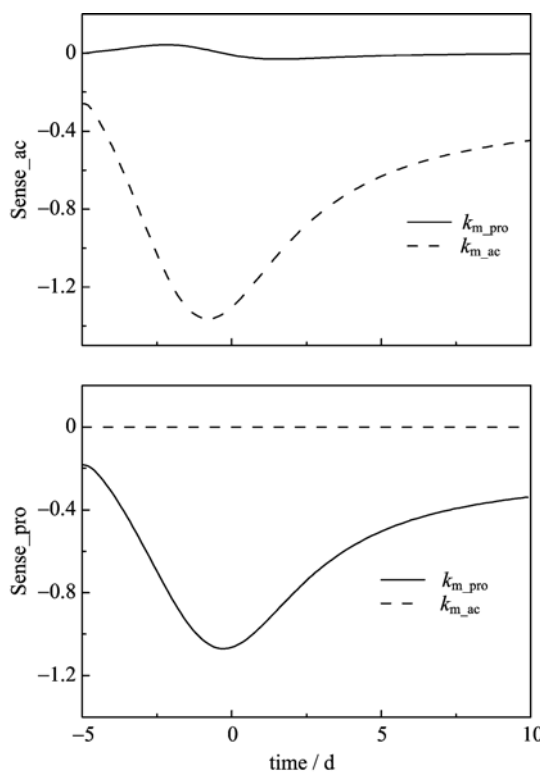


图 3 k_{m_ac} 及 k_{m_pro} 敏感度分析

Fig. 3 Sensitivity analysis of k_{m_ac} and k_{m_pro}

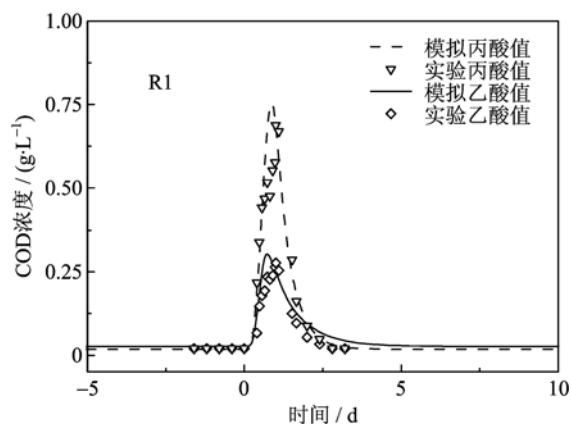


图 4 R1 冲击实验模型验证图

Fig. 4 Validation of the developed model by loading shock R1

态时偏小, 说明此时由于 VFA 的累积, 降解乙酸及丙酸的菌群性能受到一定的抑制, 活性不如稳定状态.

第二次冲击实验 R2 再次对所建立的模型进行了验证. 模拟结果如图 5 所示, 丙酸与乙酸的模拟值能很好地与实验值匹配. 这也证明将水动力学模型加入到原有 ADM1 中可以很好地对 UASB 反应器污染物的去除进行模拟. 两次实例验证用的模型参

数值如表 1 所示,从表中可以看出冲击实验中的参数值低于稳定状态,这也说明反应器在遭受冲击时,微生物的活性受到一定程度的抑制.

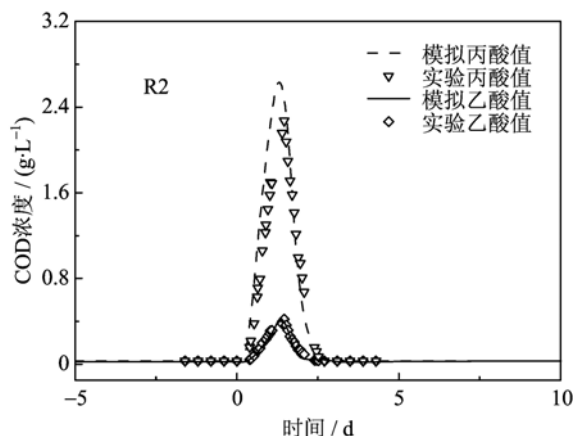


图 5 R2 冲击实验模型验证图
Fig. 5 Validation of the developed model
by loading shock R2

在有机负荷冲击实验中,出水丙酸及乙酸浓度迅速上升,并且丙酸的累积比乙酸更为明显(图 4、图 5).这是因为丙酸高于乙酸,因而造成丙酸更难降解^[20].其他文献指出,反应器中 pH 超过 7,相对于产乙酸来说,更利于产丙酸菌的生长^[21].

2.4 模型的启示

厌氧消化实验中,挥发性脂肪酸尤其是乙酸和丙酸通常作为反应器运行状态正常与否的指示剂.当反应器经受扰动,如进水流速、有机负荷、有毒物质异常时,都会引起乙酸和丙酸浓度的迅速升高,这将导致反应器的 pH 随之下降,从而偏离产甲烷菌的最适生长 pH 范围,导致反应器的崩溃.这其中丙酸的累积通常被用于提前预示有机负荷异常^[22-24].在本研究中,UASB 反应器遭受的两次负荷冲击实验中,丙酸的累积均高于乙酸.所建立的模型可以成功用于预测反应器出水口以下的丙酸变化曲线(图 6).高度越低处的丙酸变化曲线越快达到峰值,并且峰值也越高.这个结果与水力学模型模拟结果是一致的(图 2).如果只用出水口处的数据来描述反应器的状态,可能会得出反应器没有遭受或是仅仅经历微小扰动的结论,但是根据反应器下部的 VFA 曲线变化图就可以判断反应器存在异常状况.由于丙酸可以作为指示剂,反应器下部的丙酸累积就意味着反应器遭受异常状态,可以起到预警的作用.

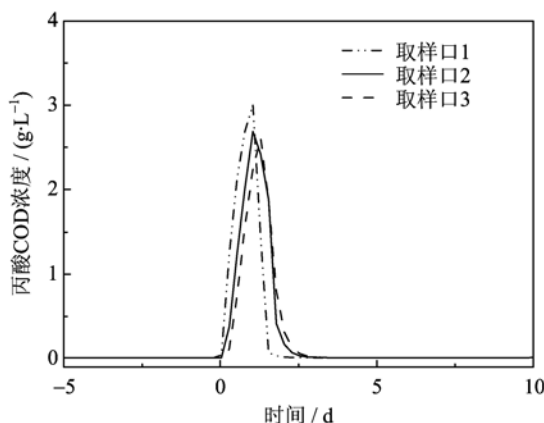


图 6 不同高度丙酸浓度模拟图

Fig. 6 Simulated propionate variation in different heights

3 结论

本文建立了新型的以 ADM1 为基础的对流扩散模型,用来描述 UASB 反应器的水动力学及经受的有机负荷冲击,水动力学实验及冲击实验的数据均能与模拟数据很好地吻合.该模型还可以反映不同高度处的反应器状态,借助这个优势可以在反应器遭受异常情况时进行预警.

参考文献 (References)

- [1] Li J, Yu L, Yu D S, et al. 2013. Performance and granulation in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating saline sulfate wastewater [J]. *Biodegradation*, 2014, 25:127-136.
- [2] Schmidt J E, Ahring B K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996, 49(3): 229-246.
- [3] Ahn Y, Song Y, Lee Y, et al. Physicochemical characterization of UASB sludge with different size distributions [J]. *Environmental Technology*, 2002, 23(8):889-897.
- [4] Martínez C, Celis L, Cervantes F. Immobilized humic substances as redox mediator for the simultaneous removal of phenol and Reactive Red 2 in a UASB reactor [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(22):9 897-9 905.
- [5] Mirzoyan N, Gross A. Use of UASB reactors for brackish aquaculture sludge digestion under different conditions [J]. *Water Research*, 2013, 47(8):2 843-2 850.
- [6] Batstone D J, Keller J, Angelidaki I, et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM 1) [J]. *Water*

- Science & Technology, 2002,45(10):65-73.
- [7] Dereli R K, Ersahin M E, Ozgun H, et al. Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: Opium alkaloid effluents [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,165(1):89-94.
- [8] Thamsiroj T, Murphy J D. Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1 [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2):948-959.
- [9] Xiao X, Sheng G P, Mu Y, et al. A modeling approach to describe ZVI-based anaerobic system [J]. Water Research, 2013,47(16):6 007-6 013.
- [10] Zhao B H, Mu Y, Dong F, et al. Dynamic modeling the anaerobic reactor startup process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010,49(16):7 193-7 200.
- [11] Yu L, Zhao Q, Ma J, et al. Experimental and modeling study of a two-stage pilot scale high solid anaerobic digester system [J]. Bioresource Technology, 2012,124:8-17.
- [12] López I, Borzacconi L. Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 146(1):1-5.
- [13] Ren T T, Mu Y, Ni B J, et al. Hydrodynamics of upflow anaerobic sludge blanket reactors [J]. AIChE Journal, 2009,55(2):516-528.
- [14] Peña M R, Mara D D, Avella G P. Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates [J]. Water Research, 2006,40(3):445-452.
- [15] Batstone D J, Hernandez J L A, Schmidt J E. Hydraulics of laboratory and full-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 91 (3): 387-391.
- [16] Mu S J, Zeng Y, Wu P, et al. Anaerobic digestion model no. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: I. Model development [J]. Bioresource Technology, 2008,99(9):3 665-3 675.
- [17] Tartakovsky B, Mu S J, Zeng Y, et al. Anaerobic digestion model No. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation [J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (9):3 676-3 684.
- [18] Mu S J, Zeng Y, Tartakovsky B, et al. Simulation and control of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor using an ADM1-based distributed parameter model [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007,46(5):1 519-1 526.
- [19] Zeng Y, Mu S J, Lou S J, et al. Hydraulic modeling and axial dispersion analysis of UASB reactor [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 25 (2): 113-123.
- [20] Stams A J. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments [J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1994, 66:271-294.
- [21] Angenent L T, Abel S J, Sung S. Effect of an organic shock load on the stability of an anaerobic migrating blanket reactor [J]. Journal of Environmental Engineering, 2002,128:1 109-1 120.
- [22] Marchaim U, Krause C. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 1993,43(3):195-203.
- [23] Nordstedt R, Thomas M. Startup characteristics of anaerobic fixed-bed reactors [J]. Transactions of the ASAE, 1985,28(4):1 242-1 247, 1 252.
- [24] Hill D, Cobb S, Bolte J. Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure [J]. Transactions of the ASAE, 1987, 30(2):496-501.