

文章编号: 1004-0609(2005)10-1618-05

上流式厌氧反应器改性污泥处理含铬废水的动力学模型^①

柴立元, 闵小波, 刘 恢, 王云燕, 罗胜联

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 为揭示上流式厌氧反应器(UASB)改性污泥处理含铬废水过程中硫酸根还原与化学需氧量(COD)的去除、微生物增长之间的定量关系, 在合理的假设及分析下, 通过理论推导建立了 COD 降解与硫酸根还原的动力学模型, 并通过实验测得了动力学参数。用不同硫酸根浓度下 UASB 改性污泥体系处理含铬废水过程中的数据对所建动力学模型进行了验证, S^{2-} 的实测值和理论值拟合很好($R=0.9867$), 表明所建动力学模型可以描述 UASB 改性污泥处理含铬废水过程。

关键词: 改性污泥; 含铬废水; 上流式厌氧反应器; 动力学模型

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Dynamic model of chromium-containing wastewater treatment process by adjusted activated sludge in UASB

CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, LIU Hui, WANG Yun-yan, LUO Sheng-lian

(School of Metallurgy Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Quantitative relationship among sulfate-reducing, chemical oxygen demand(COD)-removal and microorganism-growth was investigated, which is of importance for chromium-containing wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB). Then, with reasonable assumption and analysis, dynamic model of sulfate-reducing and COD-removal was constructed through theoretical deduction, accordingly dynamic parameters were determined by experiments. Furthermore, the dynamic model was testified by actual experimental data, the measured and theoretical values of S^{2-} in UASB under different sulfate concentrations of input are accordant ($R=0.9867$), which indicates that the model can be used to describe the process of chromium-containing wastewater treatment in UASB completely.

Key words: adjusted activated sludge; chromium-containing wastewater; upflow anaerobic sludge blanket (UASB); dynamic model

含铬废水广泛来源于矿山、冶金、金属加工、电镀、制革、油漆等工业过程^[1], 其中含有致癌毒物 Cr(VI), 如不经处理直接排入水体, 将对生态环境和人类生存产生巨大的危害。因此, 对含铬废水治理技术的研究引起人们的广泛关注, 目前处理含铬废水的方法主要有物理化学法^[2, 3]和生物法^[4, 5],

其中, 生物法由于成本低廉、环境友好而引起人们的高度重视^[6~9]。一般地, 厌氧污泥体系处理含铬废水过程涉及底物的降解、微生物生长、硫化氢的生成及硫酸根还原和 Cr(VI) 还原等 4 个方面, 因此, 废水厌氧生物处理的动力学也主要有以下 4 种^[10~13]: 1) 基质降解动力学, 涉及基质降解与基质

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477459); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040533048)

收稿日期: 2005-04-14; 修订日期: 2005-07-06

作者简介: 柴立元(1966-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 柴立元, 教授; 电话: 0731-8836921; 传真: 0731-8710171; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

浓度、生物量等因素的关系; 2) 微生物生长动力学, 涉及微生物增长与基质浓度、生物量和增长常数等因素的关系; 3) 硫酸根还原动力学, 研究硫酸根还原、 S^{2-} 产量与基质浓度和生物量的关系; 4) 铬(Ⅵ)还原动力学, 研究 H_2S 与铬(Ⅵ)浓度的关系。

本文作者曾研究了 UASB 改性污泥处理含铬废水新工艺^[14], 并发现 UASB 中改性活性污泥体系处理含铬废水的过程所转化的 S^{2-} 均超过了进水铬(Ⅵ)浓度所需 S^{2-} 理论量, S^{2-} 在体系中不仅是铬(Ⅵ)还原的主要因素, 而且也是抑制体系中各种微生物生长的物质, 对体系处理含铬废水的整个过程起到至关重要的作用。但是对其过程动力学却缺乏深入的研究, 制约了厌氧生物法处理含铬废水工艺的改善、推广与应用。因此, 研究过程中 COD 降解与硫酸根还原动力学完全可以表征改性污泥体系处理含铬废水全过程的动力学。本研究基于合理的假设和分析, 建立上流式厌氧反应器的基质降解与硫酸根还原的动力学模型, 并通过实验确定动力学参数, 旨在揭示硫酸根还原与 COD 的去除、微生物增长之间的定量关系, 为剖析含铬废水的厌氧生物处理过程提供理论依据, 从而改善废水处理工艺。

1 实验

1.1 活性污泥的改性

将取自长沙第二污水厂氧化沟中的好氧活性污泥进行初步浓缩沉淀, 用孔径 $75\ \mu m$ 的滤布将其过滤 24 h, 测定过滤后污泥的挥发性悬浮物(VSS)和总悬浮物(TSS), 污泥的 VSS 控制在 $35\ g/L$ 左右, 并保证每次实验使用的污泥含有的挥发性悬浮物量基本一致。再向污泥中加入硫酸盐还原菌(SRB)专属液体培养基(P-C 培养基)的 3 倍量, 其体积与污泥体积相同。密封后通氮气 30 min 以排出水体和瓶中残余氧气。然后将污泥放入生化培养箱中(37 ± 1) °C 恒温培养 6 d; 将改性后的污泥放入 4 °C 冰箱中保存待用。

1.2 实验装置

自制的上流式厌氧反应器总体积 1.35 L, 有效容积 1 L。采用蠕动泵进料, 水力停留时间可以控制。设有气体吸收装置吸收从反应器上部排气孔排出的 H_2S 。反应器下部接有进 N_2 装置, 利用 N_2 的鼓动作用对体系进行搅拌。实验装置示意图如图 1 所示。

1.3 实验过程

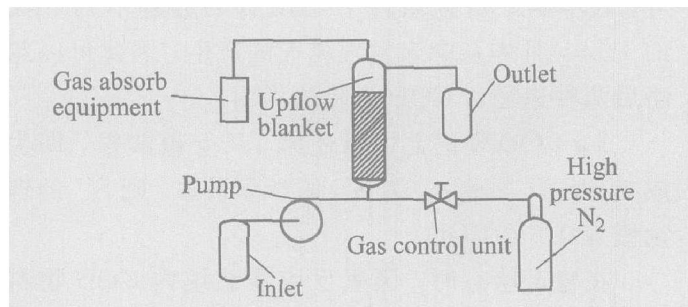


图 1 上流式厌氧反应器示意图

Fig. 1 Schematic of upflow anaerobic sludge blanket

各取 500 mL 标准化厌氧污泥和 2 倍浓度的 Postgate's C 型培养基加入容积为 1 L 的厌氧生化反应器中, 将反应器置于生化培养箱中, 温度设定为(37 ± 1) °C 进行培养。每隔 8 h 通入 N_2 0.5 h 进行搅拌并排出体系中的 H_2S , 以免 H_2S 的富集对 SRB 造成毒害。定期测定体系中硫酸根浓度, 当浓度低于 $0.3\ g/L$ 以后, 将 500 mL 上清液倒入, 并加入新鲜培养基继续培养, 直到反应器在 8 h 内能达到 90% 硫酸根去除率, 且稳定运行 3 d, 即认为反应体系中 SRB 培养成功。此后改用蠕动泵连续进样, 水力停留时间为 16 h, 在进料培养基中加入 $50\ mg/L$ 的铬(Ⅵ), 出水铬(Ⅵ)降低到 $0.5\ mg/L$, 并能稳定运行 3 d, 即认为反应器启动完全。

1.4 分析方法

COD_{Cr} 的测定采用超声波分解重铬酸钾法; $Cr(Ⅵ)$ 的浓度采用二苯卡巴肼分光光度法检测; 总铬浓度采用高锰酸钾氧化二苯卡巴肼分光光度法检测; 硫酸根浓度采用铬酸钡分光光度法检测^[15]。

2 COD 降解与硫酸根还原的动力学

针对 UASB 改性活性污泥处理含铬废水工艺, 在进行 COD 降解与硫酸根还原动力学方程前, 可以做出以下假设:

- 1) 整个反应器系统处于稳定状态;
- 2) 污泥中的厌氧微生物处于对数生长期;
- 3) 反应体系去除硫酸根量全部被还原成了 S^{2-} , 未生成其它硫的化合物。

废水处理过程中, 没有外加氧化剂, COD 的去除可以用产物完全氧化的需氧量来计算。在处理过程中, COD 的去除途径主要是生成硫化氢和微生物的细胞物质, 其它途径包括生成氢气, 产甲烷菌(methane producing bacteria)还原生成甲烷气体

等。在本体系研究条件下, MPB 的数量不到 SRB 的 1/50, 且体系中未发现氢气的产生, 因此可以忽略后两种途径对 COD 去除的作用。

1 g COD 理论上可以还原 1.5 g 硫酸根, 即生成 0.5 g S^{2-} 。令 m_0 为 S^{2-} 的产率系数, 则 S^{2-} 的理论值为 0.5 g/COD。

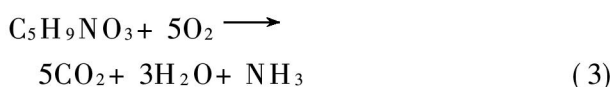
在稳定状态时, 厌氧反应器系统内 COD 物料平衡关系为

$$COD_{in} - COD_{out} = COD_{H_2S} + COD_{bacteria} \quad (1)$$

$$\text{即 } Q(S_i - S_e) = m_i/m_0 + YQ(S_i - S_e)f \quad (2)$$

式中 Q 为进水、出水流量, m^3/d ; S_i 、 S_e 分别为进、出水底物浓度, g/m^3 ; m_i 为废水所产生的 S^{2-} , g/d ; Y 为产率因素, 它代表每克营养物所产生的微生物质量; f 为氧化单位微生物的氧当量, 即 1 g 微生物所代表的 COD 值。

Speece^[12] 提出厌氧微生物细胞可以用分子式 $C_5H_9NO_3$ 表示, 微生物的氧化分解可以表示为



由式(3)可以计算出每克干微生物细胞的完全氧化约需单体氧 1.22 g, 即 $f = 1.22$ 。

厌氧反应器的 H_2S 总量为废水和污泥中微生物自身消化共同产生, 即:

$$m = m_i + m_s \quad (4)$$

式中 m 为厌氧反应器所产 S^{2-} 总量; m_s 为污泥内源呼吸所产生的 S^{2-} 量, g/d , 可以通过下式计算而得:

$$m_s = (bX_a V f) \times m_0 \quad (5)$$

式中 b 为污泥自身消化系数, L/d ; X_a 为反应器中厌氧污泥浓度, kg/m^3 ; V 为厌氧反应器中污泥的容积, m^3 , 可取反应器的反应区体积。整理式(2)得:

$$m = m_0 [Q(S_i - S_e)(1 - 1.22Y) + 1.22bX_a V] \quad (7)$$

厌氧反应器中的物料平衡如图 2 所示。

从图 2 可推导出物料平衡方程式为

$$X(-\frac{dS_r}{dt})V = QS_i - [(-\frac{dM}{dt})_a X_a V + (-\frac{dM}{dt})_s X_s V + QS_e] \quad (8)$$

式中 $(-dS_r/dt)$ 为反应器中底物浓度变化速率, $kg/(m^3 \cdot d)$; $(-dM/dt)_a$ 为单位质量的厌氧污泥对底物的降解速率, $kg/(m^3 \cdot d)$; $(-dM/dt)_s$ 为单位质量的悬浮微生物对底物的降解速率, $kg/(m^3 \cdot d)$; X_s 为反应器中悬浮微生物浓度, kg/m^3 。

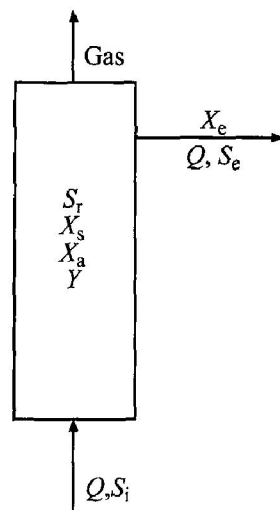


图 2 厌氧反应器中底物平衡示意图

Fig. 2 Schematic diagram of substance balance in anaerobic reactor

通常认为微生物的增值速率 dX/dt 与限制营养物的减少速率 dS/dt 存在以下正比关系:

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad (9)$$

式中 $X = X_a + X_s$

因此有

$$\frac{dX_a}{dt} = Y_a [(-\frac{dM}{dt})_a \cdot X_a] \quad (10)$$

$$\frac{dX_s}{dt} = Y_s [(-\frac{dM}{dt})_s \cdot X_s] \quad (11)$$

式中 Y_a , Y_s 分别为厌氧污泥和悬浮微生物的表观产率因数, 由式(10), (11)可得:

$$(-\frac{dM}{dt})_a = \frac{(dX_a/dt)/X_a}{Y_a} = \frac{\mu_a}{y_a} \quad (12)$$

$$(-\frac{dM}{dt})_s = \frac{(dX_s/dt)/X_s}{Y_s} = \frac{\mu_s}{y_s} \quad (13)$$

式中 μ_a , μ_s 分别为厌氧污泥和悬浮微生物的比增值率。

考虑稳态条件下, $dS_r/dt = 0$, 由式(8)则可得:

$$Q(S_e - S_i) = \frac{\mu_a}{Y_a} X_a V - \frac{\mu_s}{Y_s} X_s V \quad (14)$$

厌氧微生物的生长可以用 Monod 方程进行描述^[10], 因此 μ_a 、 μ_s 可分别表示为

$$\mu_a = \frac{\mu_{max, a} \cdot S_e}{K_a + S_e} \quad (15)$$

$$\mu_s = \frac{\mu_{max, s} \cdot S_s}{K_s + S_s} \quad (16)$$

式中 $\mu_{max, a}$, $\mu_{max, s}$ 分别为反应器中污泥和悬浮微生物的最大比增值率。

通常, 厌氧反应器污泥中的微生物量要远大于反应器中悬浮微生物量, 即反应器体系中起作用的

区域主要是厌氧污泥层, 因此为了简化问题, 可以忽略反应器中悬浮微生物所起的作用, 只考虑厌氧污泥层的作用。在此条件下, 式(14)可以表示为

$$Q(S_i-S_e)=\frac{\mu_a}{Y_a}X_aV$$

(17)

整理可得:

$$Q(S_i-S_e)=\frac{(\mu_{\max})_a}{Y_a}X_aV\frac{S_s}{K_s+S_s}$$

(18)

厌氧反应器中污泥的增值难以用普通方法进行测定, 即 $\mu_{\max, a}$, Y_a 等参数难以测出。通常 $\mu_{\max, a}$ 只与反应器的操作条件有关, 与运行过程无关。在条件一定的情况下, 可以认为 $\mu_{\max, a}$ 为常数 C_1 。同时, 反应器的进水水质基本相同, 只是浓度稍有不同, 因此可认为每克 COD 所产生的微生物量也为常数, 即: $Y_a=C_2$ 。反应器的反应区体积一定, 一般占总体积的 1/4~ 1/3, 故在此可用常数表示。

因此

$$\mu_{\max, a}/Y_a=C_1/C_2=C$$

(19)

式(8)可以写成:

$$X_aV=2m-Q(S_i-S_e)(1-1.22Y_a)/(1.22b)$$

(20)

整理式(18)可得:

$$Q(S_i-S_e)=C\frac{2m-Q(S_i-S_e)(1-1.22Y_a)}{1.22b}\times\frac{S_e}{K_a+S_e}$$

(21)

$$Q(S_i-S_e)=2mS_e/[(1-1.22C_2+1.22b/C)S_e+1.22bK_a/C]$$

(22)

令 $a_1=1-1.22C_2+1.22b/C$, $a_2=1.22bK_a/C$, 则式(22)可转变为

$$Q(S_i-S_e)=\frac{2mS_e}{a_1S_e+a_2}$$

或

$$m=\frac{Q(S_i-S_e)(a_1S_e+a_2)}{2S_e}$$

(23)

不同进水 COD 浓度对体系处理过程的影响列于表 1。对表 1 所列数据进行分析, 回归得 $a_1=1.856$, $a_2=0.525$ 。

因此, 厌氧反应器处理含铬废水过程动力学模型为

$$m=\frac{Q(S_i-S_e)(1.856S_e+0.525)}{2S_e}$$

(24)

对于一个运行稳定的 UASB 厌氧反应器, 在一定的铬(Ⅵ)浓度下其进料量、进料 COD 浓度、出料 COD 浓度和 S^{2-} 转化量存在一定的关系。如

表 1 不同进水 COD 浓度对体系处理过程的影响

Table 1 Effects of COD concentrations of input on process of anaerobic sludge

Input/ (L·d ⁻¹)	Input COD, S _i / (g·L ⁻¹)	Output COD, S _e / (g·L ⁻¹)	S ²⁻ yield/ (g·d ⁻¹)
1.5	3	1.523 6	0.620
1.5	3	1.578 1	0.624
1.5	3	1.716 3	0.602
1.5	3	1.622 2	0.654
1.5	2	0.845 0	0.600
1.5	2	0.548 7	0.862
1.5	2	0.510 0	0.827
1.5	1	0.209 8	0.827
1.5	1	0.206 4	0.790
1.5	1	0.214 2	0.689
1.5	1	0.197 6	0.756
1.5	1	0.186 5	0.792
1.5	1	0.190 1	0.803

果已知其中 3 个量, 就可以求出剩下的一个量。当然不同条件下, 反应器中底物降解动力学模型的参数存在很大的差异。

3 基质降解与硫酸根还原的动力学模型验证

将不同硫酸根浓度下 UASB 改性污泥体系处理含铬废水过程的数据对所建动力学模型进行验证, 结果列于表 2。

表 2 不同进水硫酸根浓度条件下 UASB 中 S²⁻ 的实际转化量和理论转化量

Table 2 Measured and theoretical yields of S²⁻ in UASB at various sulfate concentrations of input

Input/ (L·d ⁻¹)	Input COD·S _i / (g·L ⁻¹)	Output COD·S _e / (g·L ⁻¹)	Measured yield of S ²⁻ /(g·d ⁻¹)	Theoretical yield of S ²⁻ /(g·d ⁻¹)
1.5	3	2 230.3	1.635	1.61
1.5	3	2 205.9	1.740	1.74
1.5	3	2 065.7	1.875	1.78
1.5	3	1 971.3	1.920	1.98
1.5	3	1 825.0	1.950	1.89
1.5	3	2 171.2	1.350	1.30
1.5	3	1 989.1	1.440	1.55
1.5	3	2 111.2	1.410	1.40
1.5	3	2 079.5	1.350	1.36

将 S^{2-} 的实际转化量和理论转化量作图。图 3 表明实测值和理论值拟合很好, 相关系数为 0.986 7, 这表明所建动力学模型可以描述 UASB 改性污泥处理含铬废水过程。

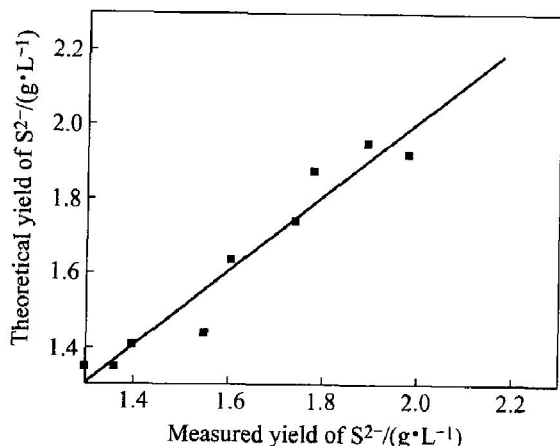


图 3 不同进水硫酸根浓度条件下
UASB 中 S^{2-} 的实测值和理论转化量的关系

Fig. 3 Relationship between measured and theoretical yields of S^{2-} in UASB at various sulfate concentrations of input

REFERENCES

[1] 刘俊良, 杨全利, 刘明德. 含铬废水处理技术综述 [J]. 河北科技图苑, 1997, 37(3): 13-15.
LIU Jun-liang, YANG Quan-li, LIU Ming-de. Study on treatment of waste water containing chromium [J]. Hebei Science and Technology, 1997, 37(3): 13-15.

[2] 孙春文, 王晓娟. 含铬废水处理工艺与综合利用 [J]. 辽宁化工, 1999, 28(5): 257-260.
SUN Chun-wen, WANG Xiao-juan. Technique of treatment and complex utilization of waste water containing chromium [J]. Liaoning Chemical Industry, 1999, 28(5): 257-260.

[3] 牛晓霞. 含铬废水的处理方法综述 [J]. 洛阳大学学报, 1999, 14(4): 39-43.
NIU Xiao-xia. Disposal method of chrome-containing waste water [J]. Journal of Luoyang University, 1999, 14(4): 39-43.

[4] 王建龙, 韩英健, 钱易. 微生物吸附重金属离子的研究进展 [J]. 微生物学报, 2000, 27(6): 449-452.
WANG Jian-long, HAN Ying-jian, QIAN Yi. Research of adsorbing heavy metal ion with microorganism [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2000, 27(6): 449-452.

[5] Prakasham R S, Merrie J S, Sheela R. Biosorption of chromium (VI) by free and immobilized rhizopus arrhizus [J]. Environmental Pollution, 1999, 104(3): 421-427.

[6] LI Fur-de, Harris B, Urrutia M M, et al. Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III) [J]. Appl and Environ Microbio, 1994, 60: 1525-1531.

[7] Song Y C, Piak B C, Shin H S, et al. Influence of electron donor and toxic materials on the activity of sulfate reducing bacteria for the treatment of electroplating wastewater [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(4-5): 187-194.

[8] Chardin B, Chaspoul F, Gallice P, et al. Chromium speciation in bacterial culture medium by combining strong anion exchange liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry: application to the reduction of Cr(VI) by sulfate-reducing bacteria [J]. Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 2002, 25: 877-887.

[9] Christensen D, Laake M, Lien T. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria: results from a bench scale experiment [J]. Water Research, 1996, 30(7): 1617-1624.

[10] 赵亚乾. 污水厌氧生物处理产甲烷动力学的理论与实践 [J]. 中国沼气, 1991, 9(3): 10-13.
ZHAO Ya-qian. Kinetics theory and practice of methanogenesis in anaerobic digestion [J]. China Biogas, 1991, 9(3): 10-13.

[11] 顾夏声. 废水生物处理数学模型(第2版) [M]. 北京: 中国建设工业出版社, 1993. 182-213.
GU Xia-sheng. Mathematical Modeling in Wastewater Biological Treatment (2nd ed) [M]. Beijing: China Building Industry Press, 1993. 182-213.

[12] 许保玖, 龙腾锐. 当代积水与废水处理原理(第2版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 54-87.
XU Bao-jiu, LONG Teng-rui. Treatment Principles of Water Log and Wastewater [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. 54-87.

[13] 戚以政, 汪叔雄. 生化反应动力学与反应器(第2版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 320-391.
QI Yi-zheng, WANG Shu-xiong. Biochemical Reaction Kinetics and Reactor (2nd ed) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999. 320-391.

[14] 刘恢. 改性活性污泥处理含铬废水的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2004.
LIU Hui. Treatment of Wastewater Containing Chromium by Charactering Activated Sludge [D]. Changsha: Central South University, 2004.

[15] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 环境科学出版社, 1995.
State Environmental Protection Administration of China. Measure Analysis Method of Water and Wastewater [M]. Beijing: Environmental Science Press, 1995.