

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.01.032

禽畜废水厌氧反应动力学研究

盖希坤^{1,2} 张良佺^{1,2}

(1. 浙江科技学院生物与化学工程学院, 杭州 310023;

2. 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 杭州 310023)

摘要: 为开发禽畜废水厌氧处理技术,利用外循环反应装置开展了畜禽废水厌氧反应动力学研究,以温度、基质 COD 值以及 pH 值为因素,设计了三因素三水平正交试验;引入温度参数,改进了 Monod 方程,建立了基质消耗、产物生成动力学模型;经线性、非线性回归,获得了模型参数,建立了相应的动力学方程,揭示了反应温度、基质 COD 值对反应速率的影响规律。研究表明:对基质消耗速率而言,反应活化能很低,可以忽略温度对反应速率的影响;温度对产物 CH₄ 和 CO₂ 的生成反应速率有影响,温度越高,越有利于 CO₂ 的生成。建立的禽畜废水厌氧反应动力学模型能够较好地拟合试验数据,对厌氧反应器的开发设计具有参考价值。

关键词: 禽畜废水; 厌氧反应; 动力学模型; 内循环厌氧反应器

中图分类号: X713 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2017)01-0245-07

Kinetic Study on Anaerobic Reaction of Livestock Wastewater

GAI Xikun^{1,2} ZHANG Liangquan^{1,2}

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou 310023, China

2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China)

Abstract: With the rapid development of economy and improvement of people's living standard, aquaculture was developed rapidly over the past years. And a large amount of livestock wastewater was produced meanwhile. Thus effective treatment of livestock wastewater becomes the much urgent problem to be solved. Anaerobic treatment technology is recognized as one of the most promising wastewater treatment technologies in environmentally sustainable development. The design of anaerobic reactor is the key for developing anaerobic treatment technology of livestock wastewater. In order to describe and simulate the process of anaerobic reaction, guide the optimization of process parameters and design of reactor in the practical production, the kinetic model of livestock wastewater was established. The experiments were carried out in an external loop reactor. The orthogonal experiments with three factors and three levels were designed by taking temperature, matrix COD and pH value as factors. Temperature parameters were introduced to improve the Monod equation, and the dynamic models of matrix consumption and product formation were established. By linear and nonlinear regression, the model parameters and the corresponding dynamic equations were established, and the effects of reaction temperature and substrate concentration on reaction rate were revealed. The results showed that the reaction activation energy was very low, and the effect of temperature on reaction rate could be neglected. Temperature could affect the production rate of CH₄ and CO₂. The production of CO₂ would be increased with the increase of temperature. The new livestock wastewater anaerobic reaction dynamics model could fit the experimental data well, which had positive significance for the development and design of new anaerobic reactor.

Key words: livestock wastewater; anaerobic reaction; kinetic model; internal circulation anaerobic reactor

收稿日期: 2016-05-03 修回日期: 2016-05-23

基金项目: 国家国际科技合作专项(2014DFE90040)、浙江省公益技术应用研究计划项目(2015C32019、2015C33006)、浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室开放基金项目(2016REWB13)和浙江科技学院交叉预研项目(2015JC05Y)

作者简介: 盖希坤(1982—),男,副教授,主要从事生物质能源工艺与设备一体化研究,E-mail: gaixikun@163.com

通信作者: 张良佺(1965—),男,教授,主要从事化学反应器开发及放大效应研究,E-mail: zhlq816@163.com

引言

随着经济的快速发展和人民生活水平的提高,养殖业得到了快速发展,同时产生了大量的禽畜废水。如何对禽畜废水进行有效处理成为当前亟待解决的问题^[1],其中,厌氧处理技术被公认是合乎环境可持续发展要求、最有前景的废水处理技术之一^[2-3]。禽畜废水厌氧处理工艺的核心是厌氧反应器的开发^[4]。当前针对厌氧反应器的研究主要集中在反应器启动及运行特性方面^[5-10],对厌氧反应动力学研究相对较少,且主要采用厌氧消化 1 号模型(ADM1)^[11-14]。ADM1 模型是一个结构性方程,模型中涉及到 26 个动态浓度变量、19 个生化动力学过程、3 个气-液转换动力学过程以及 8 个隐式代数变量。由于禽畜废水体系基质及中间产物的多样性造成了模型参数取值的较大随意性,该模型应用到具体厌氧反应体系时,必须要进行模型的验证及参数的重新修正。

由于禽畜废水成分复杂,且营养成分随时变化,难以准确控制;同时课题组在厌氧反应器开发过程中发现,气体的产生对反应器的流型影响较大,而中间产物对反应器流型的影响则不明显^[15],为了能够合理描述和模拟厌氧反应过程,有效指导实际生产中工艺参数的优化和反应器的设计,本文建立禽畜废水厌氧反应动力学模型。在基质消耗动力学方面采取虚拟集总的方法,通过引入温度的影响,改进 Monod 方程,建立新型气体生成动力学模型。试验方法上,采用外循环无梯度厌氧反应器进行动力学测定,建立基质消耗和产物生成动力学方程,为厌氧反应器的开发奠定基础。

1 试验

1.1 试验原料

接种污泥为浙江省杭州市某啤酒厂 UASB 反应器中活性污泥;营养液参照产甲烷活性测定营养液配制方法进行配制;禽畜废水为禽畜粪便经过淘洗、过滤去除大颗粒泥沙以及部分悬浮物后所得的液体,粪便取自杭州市萧山区某猪场。

1.2 试验流程

试验采取外循环无梯度反应器进行动力学数据的测定,相比于间歇反应器,具有可以直接获得基质消耗速率和对基质浓度分析精度要求相对较低的优点。试验流程图如图 1 所示。

将一定量、一定浓度的禽畜废水装入三口烧瓶中,废水由进口泵输送,并由流量计进行计量,新鲜液与循环液在流量计的出口处混合,混合液经过换

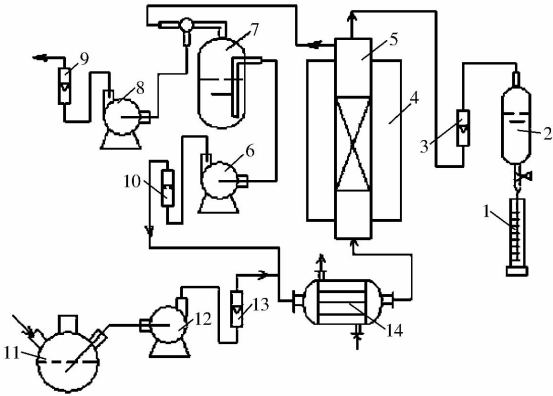


图 1 试验流程图

Fig. 1 Flow chart of experiment

1. 计量器 2. 集气瓶 3. 气体流量计 4. 恒温夹套 5. 反应器
6. 循环泵 7. 缓冲瓶 8. 废液输送泵 9. 排放液流量计 10. 循环液流量计 11. 新鲜液缓冲瓶 12. 新鲜液输送泵 13. 新鲜液流量计 14. 换热器

热器进入带有恒温夹套的厌氧反应器的底部。反应器由上、下 2 部分组成,下部为反应区,直径为 60 mm,高 280 mm,上部为三相分离区,直径为 60 mm,高 160 mm。反应器反应区中装填一定量的含产甲烷菌的活性污泥,反应后的气、液两相在分离区实现分离,气体通过气体流量计进入集气瓶,并用排水法计量体积。液体经过三通阀一部分由废液泵排出,并通过流量计控制流量;另一部分经过三通阀流入缓冲瓶中,缓冲瓶中循环液由循环泵输送,经过流量计,然后与新鲜液进行混合。

1.3 动力学模型建立

厌氧反应过程中,基质消耗主要用于 3 方面:细胞生长和繁殖,维持细胞生命活动,合成产物。忽略细胞生命活动所消耗的基质,基质的比消耗速率 q_s 可表示为

$$q_s = \lambda_s \mu + \lambda_{pCH_4} q_{pCH_4} + \lambda_{pCO_2} q_{pCO_2}$$

又有 $q_{pCH_4} = \lambda'_{pCH_4} \mu$, $q_{pCO_2} = \lambda'_{pCO_2} \mu$, 可得

$$q_s = \lambda_s \mu + \lambda_{pCH_4} \lambda'_{pCH_4} \mu + \lambda_{pCO_2} \lambda'_{pCO_2} \mu = (\lambda_s + \lambda_{pCH_4} \lambda'_{pCH_4} + \lambda_{pCO_2} \lambda'_{pCO_2}) \mu = \lambda \mu$$

其中

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_{pCH_4} \lambda'_{pCH_4} + \lambda_{pCO_2} \lambda'_{pCO_2}$$

式中

q_s ——基质的比消耗速率, min^{-1}

q_{pCH_4} —— CH_4 比生成速率, min^{-1}

q_{pCO_2} —— CO_2 比生成速率, min^{-1}

λ_s ——基质的产物得率

λ' ——细胞的产物得率

λ_{pCH_4} —— CH_4 的产物得率

λ_{pCO_2} —— CO_2 的产物得率

μ ——比生成速率, min^{-1}

根据 Monod 方程,细胞比生成速率 μ 为

$$\mu = \frac{\mu_{\max} C_s}{K_s + C_s}$$

可得 $q_s = \frac{\lambda \mu_{\max} C_s}{K_s + C_s}$, 又因为 $q_s = \frac{r_s}{C_s}$, $q_p = \frac{r_p}{C_x}$, 可得

$$-r_s = \frac{\lambda \mu_{\max} C_x C_s}{K_s + C_s}$$
$$r_{pCH_4} = \frac{\lambda'_{pCH_4} \mu_{\max} C_x C_s}{K_s + C_s}$$
$$r_{pCO_2} = \frac{\lambda'_{pCO_2} \mu_{\max} C_x C_s}{K_s + C_s}$$

式中 $\mu_{\max}$ ——最大比生成速率, min^{-1}
 $-r_s$ ——基质消耗速率, $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{min})$
 C_s ——基质 COD 值, g/L
 K_s ——饱和系数, g/L
 C_x ——细胞质量浓度, g/L
 r_p ——生成速率, $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{min})$
 r_{pCH_4} —— CH_4 生成速率, $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{min})$
 r_{pCO_2} —— CO_2 生成速率, $\text{g}/(\text{L} \cdot \text{min})$

由于所取污泥为某厂长期运行的活性污泥, 试验周期不是太长, 可认为产甲烷菌等微生物浓度 C_x 基本不变, 現今

$$r_{s\max} = \lambda \mu_{\max} C_x \quad r_{pCH_4\max} = \lambda'_{pCH_4} \mu_{\max} C_x$$
$$r_{pCO_2\max} = \lambda \mu_{\max} C_x$$

则 $-r_s = \frac{r_{s\max} C_s}{K_s + C_s}$ (1)

$$r_{pCH_4} = \frac{r_{pCH_4\max} C_s}{K_s + C_s}$$
 (2)

$$r_{pCO_2} = \frac{r_{pCO_2\max} C_s}{K_s + C_s}$$
 (3)

式(1)~(3) 3个动力学方程中共有4个参数, 分别为 K_s 、 $r_{s\max}$ 、 $r_{pCH_4\max}$ 和 $r_{pCO_2\max}$, 变化因素则有基质 COD 值 C_s 和温度, 为获得模型参数, 必须要进行有关的动力学试验测定, 即通过改变不同因素值, 获得不同因素下的反应速率, 再通过线性或非线性数学回归方法求出模型参数。因此, 必须求取以不同组分表示的反应消耗或生成速率。

对 COD 值作物料衡算

$$v_f C_{s0} = v_f C_{sf} + \frac{1}{2} (-r_s) V_R$$

则 $-r_s = \frac{v_f (C_{s0} - C_{sf})}{V_R}$ (4)

对生成物 CH_4 作物料衡算

$$r_{pCH_4} = \frac{dW_{CH_4}}{V_R dt} \approx \frac{\Delta W_{CH_4}}{V_R \Delta t}$$
 (5)

对生成物 CO_2 作物料衡算

$$r_{pCO_2} = \frac{dW_{CO_2}}{V_R dt} \approx \frac{\Delta W_{CO_2}}{V_R \Delta t}$$
 (6)

式中 v_f ——出口流量, L/min

C_{s0} ——反应器进口基质 COD 值, g/L

C_{sf} ——反应器出口基质 COD 值, g/L

V_R ——反应器有效体积, L

W_{CH_4} —— CH_4 质量, g t ——时间, min

W_{CO_2} —— CO_2 质量, g

由式(4)~(6)即可求出基质消耗速率和产物生成速率。

1.4 试验设计

为获得动力学方程式(1)~(3)中的模型参数, 现以温度 T 、基质 COD 值以及废液 pH 值为因素, 各取3个水平, 如表1所示, 进行正交试验设计。在三水平参数选取时, 要满足试验采用的产甲烷菌的适应范围, 其中, 温度范围为 $303.15 \sim 313.15 \text{ K}$ 、基质 COD 值小于 4.3 g/L 、pH 值范围为 $7.2 \sim 7.6$ 。

表1 因素水平表

Tab.1 Factors and levels

水平	因素		
	温度/K	基质 COD 值/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
1	303.15	3.2	7.6
2	308.15	3.6	7.4
3	313.15	4.0	7.2

2 结果与讨论

2.1 反应速率的计算

根据正交试验设计表进行一系列反应动力学试验, 试验结果列于表2。

表中基质消耗速率 $-r_s$ 、 CH_4 、 CO_2 生成速率 r_{pCH_4} 、 r_{pCO_2} 由计算获得, 现以试验1为例加以说明。

根据式(4), 其中 $v_f = 0.8 \text{ mL}/\text{min}$, $V_R = \frac{1}{3} \frac{\pi}{4} D^2 h = 1.7593 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, 则 $-r_s = 4.3949 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{L})$ 。其余试验 $-r_s$ 的计算依此类推。

对生成物 CH_4 、 CO_2 气体体积的量取是在室温下进行的, 室温取 25°C , 压力为常压。

根据式(5)以及 $V_{CH_4} = \sum V_i y_{CH_4,i} = 327.21 \text{ mL}$,

$\Delta W_{CH_4} = \frac{p V_{CH_4} M_{CH_4}}{RT} = 2.1395 \times 10^{-4} \text{ kg}$, 则 $r_{pCH_4} = 2.1113 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{L})$ 。同理可得 $r_{pCO_2} = 1.5528 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{L})$ 。其中, $y_{CH_4,i}$ 表示 CH_4 的第 i 次体积分率; V_{CH_4} 表示 CH_4 的体积; M_{CH_4} 表示 CH_4 的分子质量; p 表示系统的压力; T 表示反应温度。

其余各组反应速率依此类推, 如表3所示。

表 2 正交试验结果

Tab. 2 Results of orthogonal experiment

序号	温度 T/K	$C_{s0}/$ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值	$C_{sf}/$ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$(-r_s)/$ $(\text{g}\cdot(\text{min}\cdot\text{L})^{-1})$	$r_{p\text{CH}_4}/$ $(\text{g}\cdot(\text{min}\cdot\text{L})^{-1})$	$r_{p\text{CO}_2}/$ $(\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1})$
1	303.15	3.103 0	7.58	2.136 5	$4.394\,9\times10^{-3}$	$2.111\,3\times10^{-4}$	$1.552\,8\times10^{-4}$
2	303.15	3.753 5	7.42	2.670 6	$4.924\,3\times10^{-3}$	$2.437\,1\times10^{-4}$	$1.699\,2\times10^{-4}$
3	303.15	3.991 3	7.21	2.902 4	$4.951\,5\times10^{-3}$	$2.671\,3\times10^{-4}$	$1.979\,7\times10^{-4}$
4	308.15	3.296 5	7.48	2.265 7	$4.687\,2\times10^{-3}$	$2.501\,1\times10^{-4}$	$1.949\,2\times10^{-4}$
5	308.15	3.547 1	7.28	2.494 1	$4.788\,3\times10^{-3}$	$3.061\,2\times10^{-4}$	$2.218\,5\times10^{-4}$
6	308.15	3.909 2	7.64	2.837 2	$4.874\,7\times10^{-3}$	$3.192\,1\times10^{-4}$	$2.452\,3\times10^{-4}$
7	313.15	2.998 4	7.23	2.073 8	$4.204\,4\times10^{-3}$	$3.285\,3\times10^{-4}$	$2.481\,9\times10^{-4}$
8	313.15	3.555 7	7.61	2.481 1	$4.886\,5\times10^{-3}$	$3.206\,6\times10^{-4}$	$2.543\,9\times10^{-4}$
9	313.15	4.288 7	7.42	3.011 8	$5.806\,4\times10^{-3}$	$3.531\,3\times10^{-4}$	$2.732\,8\times10^{-4}$

表 3 不同时间产物 CH₄和 CO₂体积分数(试验 1)

Tab.3 CH₄ and CO₂ contents at different time (Test 1)

参数	时间 t/d							
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
气体体积 V/mL	124.5	130.6	119.8	108.7	136.6	121.3	116.5	127.8
CH ₄ 体积分数/%	37.83	31.95	34.37	28.83	36.88	31.17	30.74	32.76
CO ₂ 体积分数/%	9.92	11.58	8.11	7.79	8.18	7.63	8.55	8.97

2.2 动力学模型参数求解

2.2.1 基质消耗速率 $-r_s$ 方程模型

(1)非线性法求解模型参数

根据 $-r_s = \frac{r_{s\max}C_s}{K_s + C_s}$, 设 $r_{s\max} = k_{s0} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$, 则

$$\ln \frac{K_s + C_s}{C_s} = \ln \frac{1}{-r_s} + a_1 - \frac{b_1}{T}$$

其中 $a_1 = \ln k_{s0}$ $b_1 = \frac{E_s}{R}$

式中 E_s ——活化能

构造函数

$$F_s = \sum_{i=0}^9 \left(\ln \frac{1}{-r_{si}} + a_1 - \frac{b_1}{T_i} - \ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}} \right)^2$$

F_s 为非线性函数,为求得参数 a_1 、 b_1 , 必须满足

$$\frac{\partial F_s}{\partial a_1} = \frac{\partial F_s}{\partial b_1} = \frac{\partial F_s}{\partial K_s} = 0$$
$$\sum_{i=1}^9 \ln \frac{1}{-r_{si}} + 9a_1 - b_1 \sum_{i=1}^9 \ln \frac{1}{T_i} - \sum_{i=1}^9 \ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}} = 0 \tag{7}$$

$$\sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} \ln \frac{1}{-r_{si}} + a_1 \sum_{i=1}^9 \ln \frac{1}{T_i} - b_1 \sum_{i=1}^9 \ln \frac{1}{T_i^2} - \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} \ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}} = 0 \tag{8}$$

$$\sum_{i=1}^9 \frac{1}{K_s + C_{si}} \ln \frac{1}{-r_{si}} + a_1 \sum_{i=1}^9 \ln \frac{1}{K_s + C_{si}} - b_1 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} \frac{1}{K_s + C_{si}} - \sum_{i=1}^9 \frac{1}{K_s + C_{si}} \ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}} = 0 \tag{9}$$

式(7)~(9)非线性方程组需迭代法求解,即先假设 K_s 初始值,由方程式(7)、(8)求出 a_1 、 b_1 ,再将 a_1 、 b_1 值代入式(9)进行验证,若该式左边值接近 0,则停止迭代,否则继续迭代过程,直至方程式(9)两边数值差在允许误差范围之内时为止。迭代结束时各变量值列于表 4。

此时: $K_s = 28.587\,9\text{ g/L}$, $b_1 = 1.792\,2 \times 10^{-4}$, $a_1 = -2.849\,6$, 式(9)左边为 $-0.008\,08$, 由于 b_1 很小,故活化能 E_s 很小,表明在试验温度范围内(303.15~313.15 K),温度对基质消耗速率的影响很小,可忽略,速率方程为

$$(-r_s)_N = \frac{0.057\,87C_s}{28.587\,9 + C_s}$$

(2)线性法求解模型参数

由于温度对基质消耗速率影响并不是很大,对上述动力学方程可进行线性处理,此时有

$$a'_1 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{C_{si}^2} + b'_1 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{C_{si}} - \sum_{i=1}^9 \frac{1}{-r_s} \frac{1}{C_{si}} = 0 \tag{10}$$

$$a'_1 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{C_{si}} + 9b'_1 - \sum_{i=1}^9 \frac{1}{-r_s} = 0 \tag{11}$$

其中 $a'_1 = \frac{K_s}{r_{s\max}}$ $b'_1 = \frac{1}{r_{s\max}}$

求解式(10)、(11),最后得: $K_s = 3.328\,6\text{ g/L}$, $r_{s\max} = 0.011\,193$, 动力学方程为

$$(-r_s)_L = \frac{0.011\,193C_s}{3.328\,6 + C_s}$$

表 4 迭代结束中间计算数据

Tab.4 Intermediate calculation data at the end of iteration

序号	$\frac{1}{K_s + C_{si}}$	$\ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}}$	$\frac{1}{T_i} \ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}}$	$\frac{1}{K_s + C_{si}} \ln \frac{1}{-r_{si}}$	$\frac{1}{T_i} \frac{1}{K_s + C_{si}}$	$\frac{1}{K_s + C_{si}} \ln \frac{K_s + C_{si}}{C_{si}}$
1	0.032 55	2.665 9	$8.794\ 0 \times 10^3$	0.176 7	107.4	0.086 78
2	0.031 99	2.460 0	$8.114\ 8 \times 10^3$	0.170 0	105.5	0.078 70
3	0.031 76	2.384 1	$7.864\ 4 \times 10^3$	0.168 6	104.8	0.075 72
4	0.032 41	2.611 4	$8.474\ 5 \times 10^3$	0.173 8	105.2	0.084 64
5	0.032 17	2.522 7	$8.186\ 7 \times 10^3$	0.171 8	104.4	0.081 16
6	0.031 82	2.404 8	$7.804\ 1 \times 10^3$	0.169 4	103.3	0.076 52
7	0.032 61	2.693 6	$8.601\ 7 \times 10^3$	0.178 4	104.1	0.087 84
8	0.032 19	2.527 5	$8.071\ 3 \times 10^3$	0.171 3	102.8	0.081 36
9	0.031 65	2.350 6	$7.506\ 4 \times 10^3$	0.163 0	101.1	0.074 40
合计	0.289 15	22.620 6	$7.341\ 79 \times 10^4$	1.543 0	938.6	0.727 12

(3)不同求解方法获得的模型优劣比较 据进行拟合,以比较其拟合情况的优劣。结果如
对基质消耗动力学方程,有 2 套模型参数,2 种 表 5 所示。
不同形式的模型方程,现将 2 方程对动力学试验数

表 5 不同动力学模型比较

Tab.5 Comparison of different kinetic models

序号	C_{si}	$(-r_s)_s$	$(-r_s)_j$		$(-r_s)_j$	
			$(-r_s)_N$	误差/%	$(-r_s)_L$	误差/%
1	2.136 5	$4.394\ 9 \times 10^{-3}$	$4.024\ 1 \times 10^{-3}$	8.44	$4.374\ 6 \times 10^{-3}$	0.46
2	2.670 6	$4.924\ 3 \times 10^{-3}$	$4.944\ 2 \times 10^{-3}$	-0.40	$4.981\ 3 \times 10^{-3}$	-1.16
3	2.902 4	$4.951\ 5 \times 10^{-3}$	$5.333\ 8 \times 10^{-3}$	-7.72	$5.212\ 3 \times 10^{-3}$	-5.30
4	2.265 7	$4.687\ 2 \times 10^{-3}$	$4.249\ 6 \times 10^{-3}$	9.34	$4.532\ 0 \times 10^{-3}$	3.30
5	2.494 1	$4.788\ 3 \times 10^{-3}$	$4.643\ 6 \times 10^{-3}$	3.02	$4.793\ 1 \times 10^{-3}$	-0.10
6	2.837 2	$4.874\ 7 \times 10^{-3}$	$5.224\ 8 \times 10^{-3}$	-7.18	$5.149\ 1 \times 10^{-3}$	-5.63
7	2.073 8	$4.204\ 4 \times 10^{-3}$	$3.914\ 0 \times 10^{-3}$	6.91	$4.295\ 5 \times 10^{-3}$	-2.20
8	2.481 1	$4.886\ 5 \times 10^{-3}$	$4.621\ 4 \times 10^{-3}$	5.43	$4.778\ 8 \times 10^{-3}$	2.20
9	3.011 8	$5.806\ 4 \times 10^{-3}$	$5.515\ 6 \times 10^{-3}$	5.01	$5.315\ 4 \times 10^{-3}$	8.50

表 5 中误差为

$$\frac{(-r_s)_s - (-r_s)_j}{(-r_s)_s} \times 100\%$$

比较误差可以发现,线性模型优于非线性模型,
故最终取线性求解法获得动力学模型,即

$$-r_s = (-r_s)_L = \frac{0.011\ 193 C_s}{3.328\ 6 + C_s}$$

2.2.2 产物生成速率 $(-r_{pi})$ 方程模型

由 $r_{pCH_4} = \frac{r_{pCH_4max} C_s}{K_s + C_s}$,设 $r_{pCH_4max} = k_{p1} \exp\left(-\frac{E_{p1}}{RT}\right)$,式
中 k_{p1} 为 CH_4 生成反应速率常数, E_{p1} 为 CH_4 生成速率
活化能。

构造函数,得到

$$9a'_2 - b'_2 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} + \sum_{i=1}^9 \ln \frac{C_{si}}{K_s + C_{si}} - \sum_{i=1}^9 \ln r_{pCH_4i} = 0$$
(12)

$$a'_2 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} - b'_2 \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i^2} + \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} \ln \frac{C_{si}}{K_s + C_{si}} - \sum_{i=1}^9 \frac{1}{T_i} \ln r_{pCH_4i} = 0$$
(13)

式中 $a'_2 = \ln k_{p1}$, $b'_2 = \frac{E_{p1}}{R}$,代入有关数据,得 $k_{p1} =$
 $29.362\ 0\ g/(min \cdot L)$, $E_{p1} = 27\ 403.28\ J/mol$ 。

动力学方程

$$r_{pCH_4} = \frac{29.362\ 0 \exp\left(-\frac{27\ 403.28}{RT}\right) C_s}{3.328\ 6 + C_s}$$

同理可得

$$r_{pCO_2} = \frac{183.364\ 9 \exp\left(-\frac{32\ 831.40}{RT}\right) C_s}{3.328\ 6 + C_s}$$

从产物 CH_4 、 CO_2 生成速率式中可见,温度对生
成速率有一定的影响,这与基质消耗速率明显不同。

模型误差列于表 6,可以看出,生成物 CH_4 、 CO_2
的生成速率最大误差为 7.90%,说明在试验范围
内,模型能够较好地拟合试验数据,具有较好的相
关性。

3 结论

(1)为了克服动力学测定过程中 COD 值分析

表 6 产物 CH₄、CO₂生成速率模型误差计算结果

Tab.6 Model error calculation of formation rates for CH₄ and CO₂

序号	CH ₄			CO ₂		
	$(r_{pCH_4})_s$	$(r_{pCH_4})_j$	误差/%	$(r_{pCO_2})_s$	$(r_{pCO_2})_j$	误差/%
1	2.1113×10^{-4}	2.1775×10^{-4}	-3.14	1.5528×10^{-4}	1.5778×10^{-4}	-1.61
2	2.4371×10^{-4}	2.4795×10^{-4}	-1.74	1.6992×10^{-4}	1.7966×10^{-4}	-5.73
3	2.6713×10^{-4}	2.5945×10^{-4}	2.88	1.9797×10^{-4}	1.8799×10^{-4}	5.04
4	2.5011×10^{-4}	2.6911×10^{-4}	-7.60	1.9492×10^{-4}	2.0198×10^{-4}	-3.62
5	3.0612×10^{-4}	2.8462×10^{-4}	7.02	2.2185×10^{-4}	2.1362×10^{-4}	3.71
6	3.1921×10^{-4}	3.0575×10^{-4}	4.22	2.4523×10^{-4}	2.2948×10^{-4}	6.42
7	3.2853×10^{-4}	3.0257×10^{-4}	7.90	2.4819×10^{-4}	2.3491×10^{-4}	5.35
8	3.2066×10^{-4}	3.3661×10^{-4}	-4.97	2.5439×10^{-4}	2.6134×10^{-4}	-2.73
9	3.5313×10^{-4}	3.7441×10^{-4}	-6.02	2.7328×10^{-4}	2.9068×10^{-4}	-6.37

所带来的误差,试验采用自行设计的外循环无梯度厌氧反应器测定动力学数据,该反应器可直接获得反应速率,因此,数据处理简单,能够建立更为准确的动力学模型,为后续的反应器设计打下坚实的基础。

(2)禽畜废水厌氧反应体系成分复杂且随时变化,产生的气体对反应器的流型影响较大,为了更准确地预测反应过程,在基质消耗动力学方面采取了虚拟集总的方法,在气体生成动力学方面对 Monod 方程进行了改进,引入了温度的影响,建立了新型禽畜废水厌氧反应动力学模型。基质消耗动力学方程

为 $-r_s = \frac{0.011193C_s}{3.3286 + C_s}$,产物 CH₄、CO₂的生成速率方

程为 $r_{pCH_4} = \frac{29.3620 \exp\left(-\frac{27403.28}{RT}\right) C_s}{3.3286 + C_s}$ 和 $r_{pCO_2} = \frac{183.3649 \exp\left(-\frac{32831.40}{RT}\right) C_s}{3.3286 + C_s}$ 。由动力学方程可

知,在试验范围内,基质消耗反应速率可不考虑温度的影响,仅与基质浓度有关;温度变化影响产物生成速率,温度高时,对 CO₂的生成更为有利。

参 考 文 献

1 潘乐英. 禽畜废水的处理工艺及其改进方法建议[J]. 资源节约与环保,2015(6):165.

2 MCCARTY P L. The development of anaerobic treatment and its future[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(8):149-156.

3 曹榕,谢丽,黄燕,等. 猪粪废水的厌氧处理工艺研究进展[J]. 水处理技术,2012,38(1):10-16.

CAO Rong, XIE Li, HUANG Yan, et al. A review on anaerobic treatment of swine manure[J]. Technology of Water Treatment, 2012,38(1):10-16. (in Chinese)

4 徐恒,汪翠萍,王凯军. 废水厌氧处理反应器功能拓展研究进展[J]. 农业工程学报,2014,30(18):238-248.

XU Heng, WANG Cuiping, WANG Kaijun. Multifunctional role of anaerobic reactors in wastewater treatment[J]. Transactions of the CSAE, 2014, 30(18): 238-248. (in Chinese)

5 LI H, ZHOU S, MA W, et al. Fast start-up of ANAMMOX reactor: operational strategy and some characteristics as indicators of reactor performance[J]. Desalination, 2012, 286:436-441.

6 陈光辉,李军,邓海亮,等. 包埋菌启动厌氧氨氧化反应器及其动力学性能[J]. 化工学报,2015,66(4):1459-1466.

CHEN Guanghui, LI Jun, DENG Hailiang, et al. Performance and kinetic characteristics of immobilized granules on start-up of Anammox bioreactor[J]. CIESC Journal, 2015,66(4):1459-1466. (in Chinese)

7 张海芹,陈重军,王建芳,等. 厌氧氨氧化启动过程及特性研究进展[J]. 化工进展,2014,33(8):2180-2186.

ZHANG Haiqin, CHEN Chongjun, WANG Jianfang, et al. Start-up and related characteristics of anaerobic ammonia oxidation processes: a review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2014,33(8):2180-2186. (in Chinese)

8 李道义,李树君,刘天舒,等. 牛粪高温干式厌氧发酵产沼气性能试验[J/OL]. 农业机械学报,2013,44(3):110-113,141. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20130320&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.020.

LI Daoyi, LI Shujun, LIU Tianshu, et al. Dry thermophilic digestion performance test of dairy manure for biogas producing[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(3):110-113, 141. (in Chinese)

9 吴树彪,黎佳茜,李伟,等. 沼液回流对牛粪厌氧发酵产气特性及其动力学的影响[J/OL]. 农业机械学报,2015,46(10):241-246. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20151032&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.10.032.

WU Shubiao, LI Jiayi, LI Wei, et al. Effect of liquid digestate recirculation on biogas production and fermentation kinetics for

anaerobic digestion of cattle manure[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(10):241 – 246. (in Chinese)

10 ALASTAIR J W, PHIL J H, PETER J H. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):7928 – 7940.

11 LEE M Y, SUH C W, AHN Y T, et al. Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(11): 2816 – 2822.

12 RECEP K D, MUSTAFA E E, HALE O, 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.

13 KONRAD K, MANFRED L, TITO G, et al. Biogas from grass silage—measurements and modeling with ADM1 [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8158 – 8165.

14 FRANCIS M, OLIVIER B, MONIQUE R, et al. Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1 [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(13): 6823 – 6829.

15 张良全,胡伟莲,陈纪忠. 内循环厌氧反应器流动模型及反应过程模拟[J]. 环境科学学报,2015,35(12): 3789 – 3796.
ZHANG L Q, HU W L, CHEN J Z. The study of flow model and reaction process simulation of inner circulation anaerobic reactor [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(12):3789 – 3796. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 244 页)

23 张玉玲,王松君,王璞珺,等. 微波消解植物灰分与环境土壤中微量元素的 ICP – AES 方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009, 29(8):2240 – 2243.  
ZHANG Yuling, WANG Songjun, WANG Pujun, et al. Study of microelements in plant’s ash and environmental soil by microwave digestion ICP – AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(8):2240 – 2243. (in Chinese)

24 ZHANG Yi, HE Fang, GAO Zhenqiang, et al. Effects of ash-forming temperature on recycling property of bottomashes from rice residues [J]. Fuel, 2015, 162: 251 – 257.

25 VASSILEV Stanislav V, BAXTER David, VASSILEVACHristina G. An overview of the behaviour of biomass during combustion; Part II. ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types [J]. Fuel, 2014, 177(A): 152 – 183.

26 TAO Guangcan, GELADI Paul, LESTANDER Torbjörn A, et al. Biomass properties in association with plant species and assortments. II: a synthesis based on literature data for ash elements [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 3507 – 3522.

27 SERNA-MAZA A, HEAVEN S, BANKS C J. Biogas stripping of ammonia from fresh digestate from a food waste digester[J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 66 – 75.

28 ZHANG Lei, LEE Yong-woo, JAHNG Deokjin. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199(15):36 – 42.

29 DEGERMENCI Nejd, ATA Osman Nuri, YILDIZ Ergun. Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 399 – 404.

30 LEI Xiaohui, SUGIURA Norio, FENG Chuanping, et al. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,145(3): 391 – 397.

31 PENGTHAMKEERATI P, SATAPANAJARU T, CHATSATAPATTAYAKUL N, et al. Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution [J]. Desalination, 2010, 261(1 – 2): 34 – 40.