

# 管道厌氧消化器反应过程模型的研究

方 士 徐向阳 冯孝善

(浙江农业大学环境保护系, 杭州)

管道厌氧消化器是一种由若干管节横向串联组装而成的新型厌氧消化工艺。

本文在分析管道厌氧消化器的流动状态和基质降解动力学的基础上,建立了管道厌氧消化器反应过程模型——离散模型。用实验值作了模型参数估值。模型模拟管道厌氧消化器过程结果表明,模型计算值与实验值拟合良好,误差为7%左右,模型用作预测,其结果是可信的。

**关键词** 厌氧消化;管道厌氧消化器;动力学;反应过程模型;离散模型;化学耗氧量

近十几年来,有机废水的厌氧消化处理技术发展较快,环境工程界开发了一些新型的高效的厌氧消化工艺。

冯孝善等研制了管道厌氧消化器,这种由若干管节横向串联组装而成的管道型装置,可以敷设于地下,使污水处理设施在某种程度上与下水道结合起来,有利于节省土地以及处理污水所需动力的能耗,且具有较高的效率。先后用于处理屠宰废水,丝绸印染废水和柠檬酸废水,实验室试验所取得的有关性能参数和指标表明,这种新型消化器的实际水力滞留时间较接近于理论水力滞留时间,消化器前后区段具有两步厌氧消化的作用;有机质负荷与容积COD去除率依次可达到 $18\text{gCOD/L}\cdot\text{d}$ 、 $13\text{g/L}\cdot\text{d}$ ,容积产沼气率可达到 $8\text{L/L}\cdot\text{d}$ 。现已有一座 $45\text{m}^3$ 的半生产性处理装置正在运行之中<sup>[1-5]</sup>。

关于全混反应器的厌氧消化过程数学模型,国内外已有很多报道,提出了不同形式的稳态和动态模型,应用于消化器的过程设计,放大,以及过程的控制和预测。本文从管道厌氧消化器的流态特点出

发,结合基质降解动力学,提出管道厌氧消化器反应过程模型。并用实验室试验数据,作了模型参数估值和检验。

## 模型的建立

### (一) 管道厌氧消化器的流态

值得一提的是对于连续性反应器,模型的建立过程需考虑反应器的流动状态和基质降解动力学。一般来说,连续性反应器有两种理想流态:CSTR(连续搅拌反应器)和PFR(推流式反应器或活塞流反应器),但实际上,任何反应器的流态介于两者之间。

陈传群等<sup>[2]</sup>用<sup>32</sup>P核素作为示踪剂,考察滞留时间为一天的五级管道厌氧消化器系统的水滞留状态,结果表明此反应器其实际滞留时间与理论计算时间相接近,反应器沟流和死体积少。根据他们的实验数据,作了液龄分布函数曲线( $E_t$ 曲线)。如图1所示。由图可以看出:在理论计算滞留时间 $\tau$ (24h)附近,有一个高峰出

本文于1986年5月19日收到。

现,其两侧为较平缓的曲线。这说明管道厌氧消化器的流态既不是完全混合型,也不是推流型,其流态应是偏推流的。

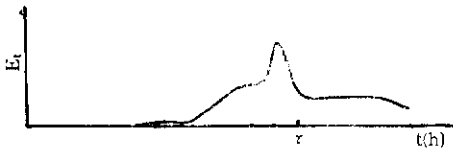


图1 液龄分布函数曲线

Fig.1 Exit age distribution function

出现非理想流态(偏推流流态)的原因可能是:(1)在厌氧消化过程中,复杂有机物经多种不产甲烷细菌和产甲烷细菌的相互联合作用,分解生成 $CH_4$ 、 $CO_2$ 等气体,这些气体对流体微团有搅拌作用;(2)消化器中所填加的载体,可使流体微团发生混合作用;(3)分子扩散作用。这三个因素的综合结果,使反应器

的流体不是按理想推流状态流动,在其流动过程中可出现部分返混。

### (二) 模型的开发

对于偏推流的非理想流态反应器,化工上常采用扩散模型来建立反应器的数学模型<sup>[6]</sup>。管道厌氧消化器的离散模型可按图2来推导:

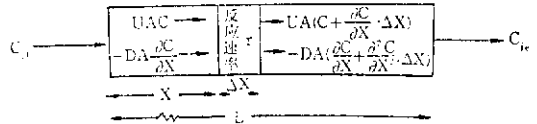


图2 管道厌氧消化器物理模型

Fig.2 Physical model for the pipeline type anaerobic digester

取体积微元 $A \cdot \Delta x$ ,体积微元内物料平衡包括流速 $U$ 和返混作用所引起的物料变化为:

$$UAC + A \left( -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + (A \cdot \Delta x) \cdot r = UA \left( C + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \Delta x \right) + A \left[ -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot \Delta x \right) \right] + (A \cdot \Delta x) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

整理后:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + r \quad (2)$$

设管道厌氧消化器是在稳定态条件下运行,则有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

方程式(2)可改写成:

$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + r = 0 \quad (4)$$

式(4)中:

- $U$  —— 废水在管道厌氧消化器中的流速
- $A$  —— 管道厌氧消化器的横截面积

$\frac{\partial C}{\partial x}$  —— 废水浓度随距离变化速率

$\frac{\partial C}{\partial t}$  —— 废水浓度随时间变化速率

- $D$  —— 离散系数
- $r$  —— 基质厌氧降解速率

因有机废水厌氧降解是遵循一级反应动力学<sup>[7,8]</sup>,故 $r$ 可表述为:

$$r = -kC \quad (5)$$

式(5)中:

$k$  —— 基质厌氧降解一级反应速率常数。结合(4), (5)两式,得到:

$$D \cdot \frac{d^2 C}{dx^2} - U \cdot \frac{dC}{dx} - kC = 0 \quad (6)$$

找出相应的边界条件,方程式(6)的解析解为:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4a \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(a \cdot \frac{Pe}{2}\right) - (1-a)^2 \cdot \exp\left(-a \cdot \frac{Pe}{2}\right)} \quad (7)$$

相对应的有第  $j$  级管道厌氧消化器  $\frac{C_{j,e}}{C_{j,i}}$ ：

$$C_{j,e} = \frac{4a_j \cdot \exp\left(\frac{Pe_j}{2}\right)}{(1+a_j)^2 \exp\left(a_j \cdot \frac{Pe_j}{2}\right) - (1-a_j)^2 \exp\left(-a_j \cdot \frac{Pe_j}{2}\right)} \cdot C_{j,i} \quad (8)$$

式 (8) 中

$C_{j,i}$  —— 第  $j$  级管道厌氧消化器进水浓度, mgCOD/L

$C_{j,e}$  —— 第  $j$  级管道厌氧消化器出水浓度, mgCOD/L

$a_j$  —— 系数项, 其值等于:

$$\sqrt{1 + 4k_j \cdot \frac{L_j}{U_j \cdot Pe_j}}$$

$k_j$  —— 第  $j$  级管道消化器基质 (COD) 降解一级反应动力学速率常数 (1/d)

$L_j$  —— 第  $j$  级管道消化器总长度 (m)

$U_j$  —— 废水在第  $j$  级管道厌氧消化器内的流速 (mm/d)

$t_j$  —— 废水在第  $j$  级管道厌氧消化器中水力滞留时间 (d)

$Pe_j$  —— 毕克萊准数, 其值  $\frac{U_j \cdot L_j}{D_j}$

$D_j$  —— 离散系数

上述模型就是通过引进毕克萊准数 ( $Pe$ ) 描述反应器过程水流动状态, 修正偏推流流动状态的程度, 且引入基质降解动力学速率方程, 建立起来的管道厌氧消化器反应过程模型。借助此模型, 对处理特定的有机废水管道厌氧消化器系统, 我们可根据消化器的流态特征参数, 动力学常数, 来预测消化器的处理效果。

## 模型参数的确定

反应过程模型中, 含有参数  $L_j$ 、 $k_j$ 、 $U_j$ 、 $t_j$ 、 $Pe_j$ , 其中  $L_j$ 、 $U_j$ 、 $t_j$  与实验所控制的条件有关。在进行屠宰废水管道厌氧消化处理时, 系统选取了五节管道厌氧消化器, 每一管节有效体积 270ml, 长 500mm, 内径 26mm, 水力滞留时间 0.18—0.22d。故可取  $L_j = 500\text{mm}$ ,  $\bar{U}_j = 106\text{mm/h}$ ,  $\bar{t}_j = 0.2\text{d}$ 。

$Pe_j$ 、 $k_j$  需通过计算估值。

### (一) $k_j$ 的估算

屠宰废水中可生物降解成分, 一般可用化学耗氧量 COD 作有机污染物指标。许多文献报道基质降解符合一级反应动力学<sup>[7,8]</sup>, 即:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (9)$$

积分式 (9), 有:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (10)$$

式 (10) 中:

$C_0$  ——  $t = 0$  时废水 COD 浓度 mgCOD/L

$C_t$  ——  $t = t$  时废水 COD 浓度 mgCOD/L

$t$  —— 水力滞留时间 (d)

在不同水力滞留时间下，管道厌氧消化器处理屠宰废水效果由表1给出，借助于式(10)，作基质(COD)厌氧消化动力学分析，可得到屠宰废水厌氧消化速率常数，如图3所示。

表1 管道厌氧消化器处理屠宰废水效果\*

Table 1 Steady state performance of the pipeline type digester treating butcher wastewater

消化器级数 (j) Digester units	0	1	2	3	4	5	
I	进出水浓度 Influent (effluent) Concentration (mgCOD/L)	4203	1978	1499	1078	756	625
	水力滞留时间 HRT (day)	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.19
II	进出水浓度 Influent (effluent) Concentration (mgCOD/L)	2131	972	613	496	364	315
	水力滞留时间 HRT (day)	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22

HRT: Hydraulic Retention Time

\* 表中数据引自文献[1]

由图3，我们得到管道厌氧消化器各级的基质厌氧消化动力学常数 $k_1 = 4.2(j = 1)$ ， $k_{2-5} = 1.56(j = 2-5)$ 。出现不同 $k$ 值，其可能的解释是：在第一节(级)管道厌氧消化器中，存在一定区段的产酸产氢过程，形成大量的有机酸和 $CO_2$ 等，产甲烷细菌利用这些物质，形成 $CH_4, CO_2$ 。

$$C/C_0 = 4a \exp\left(\frac{Pe}{2}\right) / \left[ (1+a)^2 \exp\left(a \cdot \frac{Pe}{2}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-a \cdot \frac{Pe}{2}\right) \right]$$

的影响(表2)，通过拟合实验结果来求出最佳 $Pe$ 值。

假设管道厌氧消化器处理系统各管节

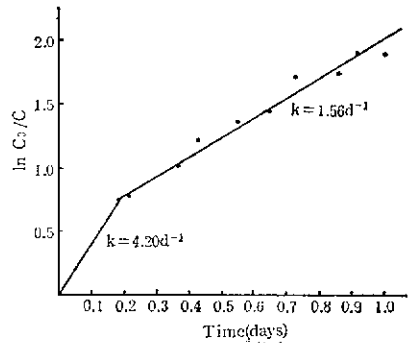


图3 屠宰废水厌氧消化动力学分析

Fig.3 Kinetic analysis of anaerobic digestion of butcher wastewater with the pipeline type digester

两过程偶联良好，产酸细菌和产甲烷细菌生长代谢活跃，而且基质传质阻力较小，故其降解速度较快， $k$ 值大；而以后几个管节，因可利用的基质减少，产甲烷细菌受到抑制，菌体活力下降，这样利用基质速率必然下降，使 $k$ 值减小。

(二)  $Pe$ 的估值

Thirumurthi<sup>[10]</sup>曾建议把离散模型应用于废水稳定塘的设计，并提出 $Pe > 0.5$ 时，模型很令人满意。因条件限制，实验测定离散系数( $D$ )较为复杂，本文仅取不同 $Pe$ 值，来考察 $Pe$ 取值对

水力学特征相同，则可认为各管节具有相同 $Pe$ 值。表3给出了不同 $Pe$ 值，模型计算值与消化器处理系统实测值的拟合情况。

表2 不同 $Pe$ 值对 $C/C_0$ 的影响

Table 2 Effect of various  $Pe$  values on  $C/C_0$

$k_j$	$C/C_0$	$Pe$									
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
4.20		0.508	0.498	0.487	0.479	0.473	0.466	0.463	0.460	0.458	0.456
1.56		0.748	0.749	0.746	0.745	0.742	0.741	0.741	0.740	0.739	0.736

综合表2和表3, 得到  $Pe$  最优估值5.0 值如表4所示。  
管道厌氧消化器反应过程模型参数估

表3 不同  $Pe$  值下, 反应过程模型计算值与实验值比较

Table 3 Comparison between measured and calculated values with process model at various  $Pe$  values

消化器级数 Digester units	实验值 Measured values(mg COD/L)	模型计算值 Calculated values with model(mgCOD/L)									
		$Pe$ 1.0	$Pe$ 2.0	$Pe$ 3.0	$Pe$ 4.0	$Pe$ 5.0	$Pe$ 6.0	$Pe$ 7.0	$Pe$ 8.0	$Pe$ 9.0	$Pe$ 10.0
0	4203	4203	4203	4203	4203	4203	4203	4203	4203	4203	4203
1	1978	2135 (7.9)*	2093 (5.8)	2047 (3.5)	2013 (1.7)	1988 (0.5)	1959 (-1.0)	1946 (-1.6)	1935 (-2.1)	1925 (-2.7)	1917 (-3.6)
2	1499	1597 (6.5)	1568 (4.6)	1527 (1.9)	1499 (0.0)	1475 (-1.6)	1451 (-3.2)	1441 (-3.9)	1432 (-4.5)	1423 (-5.1)	1411 (-5.9)
3	1078	1195 (10.9)	1174 (8.9)	1139 (5.7)	1117 (3.6)	1096 (1.7)	1075 (-0.3)	1069 (-0.8)	1059 (-1.8)	1051 (-2.5)	1038 (-3.7)
4	756	893 (18.0)	879 (16.0)	850 (12.4)	832 (10.1)	813 (7.5)	797 (5.4)	791 (4.6)	784 (3.7)	777 (2.8)	764 (0.1)
5	625	668 (16.9)	659 (5.4)	634 (1.4)	620 (-0.8)	603 (-3.5)	591 (-5.4)	587 (-6.1)	580 (-7.2)	574 (-8.1)	562 (-10.0)
平均误差 Averge error (percent)		10.0%	8.14%	5.0%	3.24%	2.96%	3.06%	3.4%	3.9%	4.2%	4.6%

( ) \* : 表示百分误差 Error (percent)

表4 管道厌氧消化器反应过程模型参数

Table 4 Parameters used in process model

模型参数 Model parameters	参数估值 Parameters values
$L_j$ ( $j=1-5$ )	500mm
$k_j$ ( $j=1$ )	4.2 1/d
$k_j$ ( $j=2-5$ )	1.56 1/d
$Pe_j$ ( $j=1-5$ )	5.0
$\bar{U}_j$ * ( $j=1-5$ )	106mm/h
$\tau_j$ * ( $j=1-5$ )	0.2d

\*  $\bar{U}_j, \tau_j$  随实验条件不同而发生变化  
 $\bar{U}_j, \tau_j$  changes with different experimental conditions

### 模型的检验

我们选取一组进水浓度为 2131mg/L COD 屠宰废水其厌氧消化处理所测到的实验值, 进行模型检验。因实验控制水

力滞留时间为0.21天 ( $j=1$ ) 和 0.22 天 ( $j=2-5$ ), 故模型检验时  $t_j$  取0.21天 ( $j=1$ ) 或0.22天 ( $j=2-5$ ), 其它参数 ( $k_j, L_j, Pe$ ) 均取表4所给的数值。模型检验结果如表5所示。

表5 反应过程模型检验结果

Table 5 Verification results for process model

消化器级数 ( $j$ ) Digester units	0	1	2	3	4	5
实验值 Measured values (mgCOD/L)	2131	972	613	496	364	315
计算值 Calculated values (mg COD/L)	2131	976	705	509	367	265
误差 Error (percent)	—	0.4	15.0	2.6	0.8	15.9

为了与反应过程模型比较, 我们用理想推流反应器 (PFR) 模型来预测管道厌氧消化器各管节COD进水出水浓度。PFR

模型如下<sup>[7]</sup>：

$$\ln \frac{C_{i,i}}{C_{i,e}} = k_i t_i \quad (11)$$

式中：

$C_{i,i}$  ——第*j*级管道消化器进水浓度  
(mgCOD/L)

$C_{i,e}$  ——第*j*级管道消化器出水浓度  
(mgCOD/L)

$k_i$  ——基质厌氧消化动力学常数  
(1/d)

$t_i$  ——水力滞留时间 (d)

PFR模型计算值与实验值比较结果见表6。

表 6 PFR模型计算值与实验值比较

Table 6 Comparison between measured and calculated values with PFR model

消化器级数 (j) Digester units	0	1	2	3	4	5
实验值 Measured values (mgCOD/L)	2131	972	613	496	364	315
计算值 Calculated values (mgCOD/L)	2131	882	626	444	315	223
误差 Error (percent)	—	9.3	2.1	-10.5	-13.5	-29.2

由表5和表6看出，管道厌氧消化器引入流态特征参数 ( $Pe$ ) 后的反应过程模型，其COD预测计算值与实验值误差小于仅用PFR模型的误差。它们平均误差分别

为6.9%和12.9%。因此，在模型中，结合基质降解动力学，引入表征反应器流态特征参数 ( $Pe$ )，有利于提高模型预测性能，用反应过程模型来预测管道厌氧消化器各管节COD浓度，具有较高的准确性。

## 小 结

(一) 本文结合管道厌氧消化器的流动状态和基质降解动力学，推导出管道厌氧消化器反应过程模型——离散模型。应用实验室已有的数据，作了反应过程模型参数估值与检验。与PFR模型计算值相比，用离散模型来预测管道厌氧消化器处理系统各管节COD进出水浓度是可行的，且具有较高的准确性。

(二) 由于反应过程模型仅考虑反应器流动状态和简单的动力学方程，厌氧消化过程中复杂的生化过程和微生物群体关系未给予考虑，故模型结构简单，输入参数少，易于使用。但反应过程模型不能预测过程失效，这是它的不足之处，有待修正。

(三) 反应过程模型中引入流态特征参数 ( $Pe$ ) 后，将有益于过程放大。将模型应用于半生产性规模的柠檬酸厂废水管道厌氧消化器处理系统的过程控制，我们正在研究。

## 参 考 文 献

- [1] 冯孝善等：环境污染与防治，(5)：1—4，1982。
- [2] 陈传群等：环境污染与防治，(4)：1—4，1983。
- [3] 冯孝善等：浙江农业大学学报，11(1)：1—6，1985。
- [4] 冯孝善等：环境污染与防治，(3)：14—18，1986。
- [5] 冯孝善，方士著：厌氧消化技术，浙江科技出版社，1987年(待出版)。
- [6] 陈甘棠著：化学反应技术基础，科学出版社，1981年。
- [7] 顾夏声著：废水生物处理数学模式，清华大学出版社，1983年。
- [8] Rittmann, B. E.: *Biotechnol. Bioeng.*, 24(6): 1341—1370, 1982.
- [9] Rittmann, B. E.: *J. Environ. Eng. Div.*, ASCE, 103(EE5), 900—911, 1982.

[10] Thirumurthi, D., *J. San. Eng. Div.*, ASCE 95, 311, 1969.

## A STUDY ON PROCESS MODEL OF ANAEROBIC DIGESTION FOR THE PIPELINE TYPE ANAEROBIC DIGESTER

Fan Shi Xu Xiangyang Feng Xiaoshan

*(Department of Environmental Science, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)*

The pipeline type anaerobic digester that is constituted with some pipe units is a recent advanced anaerobic treatment process.

Dispersion model, which is used to describe the process of anaerobic digestion in the pipeline type digester, is proposed in this paper. The model is based on analysing fluid pattern in the pipeline system and substrate utilization kinetics. Some parameters of the model are evaluated by using data obtained from the laboratory experiments. The model simulation results show: dispersion model (process model) can be used to predict chemical oxygen demand (COD) concentration in each digester effluent or influent and calculated values (COD) with the model agree with measured values (COD), the average error is about 7.0%.

### Key words

Anaerobic digestion; pipeline type anaerobic digester; kinetics; process model; dispersion model; chemical oxygen demand (COD)