

硫酸盐还原-甲烷化两相厌氧 消化过程动力学模型

康 宁¹⁾ 伦世仪

(生物工程学院)

摘要 研究了以厌氧消化器常见的易挥发有机酸为电子供体的硫酸盐还原菌混合培养物的硫酸盐还原动力学特征,在此基础上,建立了反应器水平上的硫酸盐还原动力学模型。在处理含 19200mg/L 的 SO_4^{2-} 和 29400mg/L 的 COD 的味精废水时,对模型进行了修正,修正后的模型的相对误差不大于 $\pm 4\%$ 。

主题词 硫酸盐还原;动力学;模型

中图分类号 X703

0 前 言

生化反应动力学模型包括微生物生长、底物降解、产物形成三个方面。废水有机物厌氧消化的主要目的在于降解其中的有机物,因而有机物的降解速率理当是厌氧消化中最为关注的内容。

在含高浓度硫酸盐的有机废水的厌氧消化这一特殊系统中,由于环境中硫酸盐的存在,硫酸盐还原菌(SRB)和甲烷化菌群(MPB)之间发生着错综复杂的关系^[1~3],在两类反应同时进行的情况下,既不能彻底去除硫酸盐又影响有机物去除率,又因硫酸盐的还原产物 H_2S 严重降低了生物气的质量。根据 SRB 和 MPB 在各种生长状态下的生长动力学特性^[4~7],建立了硫酸盐还原-甲烷化两相厌氧法新型处理工艺^[8]。由于巧妙的控制手段的实施,使软性纤维填料反应器中的 SRB 具有生长优势,而在 UASB 反应器中 MPB 具有生长优势;更为重要的是通过回流比及水力停留时间的控制使酸化-硫酸盐还原反应器液相中的硫化物和游离硫化氢的水平维持在恰当的数值上,保持其中 SRB 的高活性和 MPB 活性的被高度抑制,这样绝大部分的硫酸盐在第一相反应器中得到还原,其中的有机物则很少被甲烷化,使 H_2S 以集浓的状态从气提塔排出,极有利于进一步被氧化脱硫;废水进入产甲烷反应器中便得以顺利地进行有机物的甲烷化,以获得高质量的生物气。如此,第一相反应器的目标就是硫酸盐最大限度的去除,也是本工艺研究的关键所在。

1) 作者现地址:上海市工业微生物研究所

收稿日期:1996-06-06

笔者在硫酸盐还原动力学的基础上建立起反应器水平上的模型,以求得全系统的匹配运作。

1 材料与方法

1.1 培养基

1) 以有机酸为碳源的硫酸盐还原动力学所用废水组成:

酵母膏 8g/L; NH_4Cl 8g/L; KH_2PO_4 10g/L; CaCl_2 1g/L; MgSO_4 1g/L. 用时稀释 20 倍, 加入需要的有机酸和 Na_2SO_4 至所需浓度, 用 NaHCO_3 调 pH 为 6.5.

2) 反应器水平上的硫酸盐还原动力学研究所用废水组成见参考文献[8].

1.2 研究方法

1) 以有机酸为碳源的硫酸盐还原动力学在 250ml 可搅拌的三角瓶中进行, 恒温水浴控制 35℃. 培养液中 SO_4^{2-} 的初浓度均为 1000mg/L 左右. 接入种菌泥后立刻开始计时, 每隔 10~15min, 测定 SO_4^{2-} 的浓度. 每组的反应时间为 1h. SO_4^{2-} 的浓度—时间曲线的斜率即为该 SO_4^{2-} 浓度下的硫酸盐还原速率.

2) 反应器水平的硫酸盐还原动力学的研究在酸化-硫酸盐还原反应器中进行, 整套设备置于 35℃ 恒温室中.

3) 酸化-硫酸盐还原及气提系统的流体流动模型的研究方法为: 将酸化-硫酸盐还原及气提系统视为一“黑箱”, 以 F^- 为示踪剂, 在图 1 中的 A 点脉冲进样, 同时在 B 点监测 F^- 的浓度, 直到 95% 以上的示踪剂全部流出系统为止.

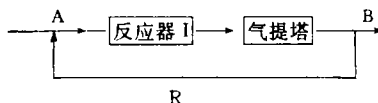


图1 示踪~响应方法示意

1.3 分析方法

1) SS(悬浮固体)和 VSS(易挥发悬浮固体, 即菌体浓度): 按标准方法^[9]。

2) 酸化-硫酸盐还原反应器中菌体浓度 X 的意义: 厌氧消化中常以 VSS 表示菌浓。本实验证明, 酸化-硫酸盐还原反应器所用的软性纤维填料在 200℃ 经 1h 就会碳化, 而测定 VSS 需经 550℃ 灼烧的阶段, 因而以 VSS 代替菌浓的方法不适用。在反应器长期运行达稳态之后, 纤维上附着和被滞留住的菌体量基本不变, 并与填料的量成正比, 但因菌体与填料分离的困难而无法分别准确定量, 所以可以假定菌体在填料上均匀分布, 间接地将反应器中纤维的浓度视作“菌浓”, 以计算反应器的硫酸盐还原能力, 这不损害所建立的模型的等效性。

纤维总干重 = 19.7242g, 反应器总有效容积为 600ml, 则菌浓

$$X = 19.7242 / 0.6 = 32.87 (\text{g/L})$$

3) F^- 浓度: 采用氟离子选择电极法^[19], 在 pHS-2C 型精密酸度计上测定。

4) COD、硫酸盐、pH 及碱度的测定同文献[8].

2 结果与讨论

2.1 以各种有机酸为碳源的硫酸盐还原动力学

SRB 能利用产酸菌的有机物酸化产物如乙酸、丙酸、丁酸、乳酸^[10]等还原硫酸盐。不同的或相同的 SRB 可能有利用不同有机酸的能力, 它们互相影响、互相制约, 所表现出来的是

一个总体的效应。本研究以适当驯化的菌泥为实验材料,可认为其中的某步酶促反应为生长的限速步骤,因而其表观动力学与米氏酶动力学形式相似。

以上4种有机酸为碳源的硫酸盐还原初速度 V_s 与初始硫酸盐浓度 S 之间的关系见图2。结果显示 SO_4^{2-} 非竞争性抑制的特征。故选用最为简单适用的非竞争抑制的反应动力学模型^[11]来描述反应器水平上的硫酸盐还原动力学,即

$$V = V_m S / (K_s + S) \cdot K_{IS} / (S + K_{IS}) \quad (1)$$

其中 K_s 为半饱和常数, V_m 为最大基质比降解速率, K_{IS} 为底物抑制常数。

2.2 酸化-硫酸盐还原及气提系统的流体流动模型

2.2.1 气提塔出水回流比 R 的选择范围 本研究针对含高浓度硫酸盐(SO_4^{2-} 5000mg/L 以上)的有机废水。为确保第一相反应器中SRB硫酸盐还原反应的高活性和MPB的甲烷化反应的被高度抑制,应取的气提塔出水回流比的范围为^[8]

$$(BS_o/1500 - 1)/\eta \leq R \leq [BS_o \cdot (1.49 \times 10^{\text{pH}-7} + 1)^{-1}/588 - 1]/\eta \quad (2)$$

其中 B 为反应器 I 中的硫酸盐还原率, S_o 为原废水中 SO_4^{2-} 的浓度, R 为回流比, pH 为反应器 I 中液体 pH 值, η 为硫化物在气提塔中的脱除率。

根据式(2),对于 SO_4^{2-} 10000mg/L 的废水,若使反应器中硫酸盐还原率达90%,即 B 为0.9, pH 6.5, η 为60%(本研究中的水平),可求得所需的 R 为8.3~15.7。

2.2.2 流型模型 根据实验测定,得 $R = 12$ 时的 $E(\theta) - \theta$ 曲线(图3所示)。 R 在上述范围内,曲线略同。适宜用多级全混流模型来描述流体流态^[12],即

$$\delta_0^2 = 1/N \quad (3)$$

用 BASIC 语言编制 Simpson 积分程序,求得各种 R 下的模型参数 N 值。

用最小二乘法进行多相式回归^[13],得到 N 与 R 之间的关系为

$$\log N = 4.859 \times 10^{-1} - 8.067 \times 10^{-2} R + 4.674 \times 10^{-3} R^2 - 8.863 \times 10^{-5} R^3 \quad (4)$$

据式(4)可知,当 $R = 10$ 时, $N = 1.1 \approx 1$,这时已相当于一个全混反应器,这正是估算回流比时进行的物料衡算式成立的必要条件^[8]。为便于控制, R 皆取10。

2.3 反应器中的硫酸盐还原动力学

2.3.1 模型参数的确定 当 $N \geq 10$ 时,反应系统相当于一个全混流反应器,则

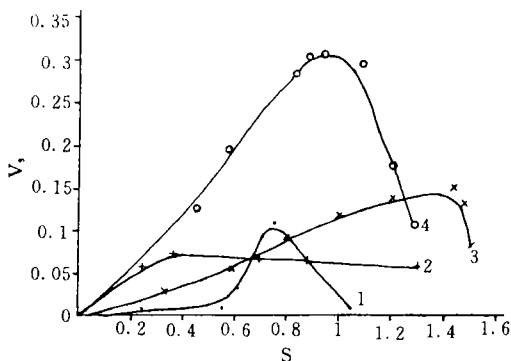


图2 以有机酸为碳源的硫酸盐还原动力学曲线

1 乙酸 2 丙酸 3 丁酸 4 乳酸

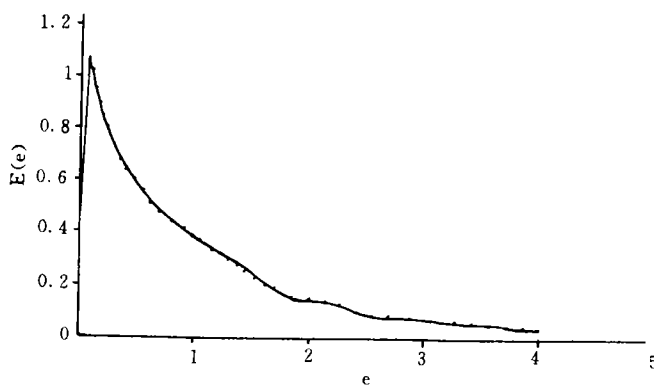


图3 $R = 12$ 时的 $E(\theta) - \theta$ 曲线

$$\tau = (S_o - S)/(-r_s)$$

(5)

据式(1), $r_s = -ds/dt = V_mSX/(K_s + S) \cdot K_{IS}/(K_{IS} + S)$

(6)

将式(6)代入式(5),可得

$$\tau = (S_o - S) \cdot (K_s + S) \cdot (1 + S/K_{IS})/(V_mSX)$$

(7)

实验结果见表 1.

表 1 反应器中硫酸盐还原动力学实验数据

S_o	S	τ	S_o	S	τ	S_o	S	τ
6.651	0.887	10.41	7.820	0.958	12.11	6.878	0.488	14.91
7.784	1.401	10.22	9.330	1.481	12.47	8.874	0.791	15.10
10.116	3.266	10.26	11.256	2.601	13.15	10.248	1.106	15.20
5.878	0.453	13.21	5.913	0.361	15.44	13.045	3.057	15.22

用高斯-牛顿法求解,得 $K_s=0.667, K_{IS}=9.306, V_m=0.032$. 代入式(6),则在该反应系统中, SO_4^{2-} 的还原速度遵从

$$-r_s = 9.788S/[(0.667 + S) \cdot (9.306 + S)]$$

(8)

2.3.2 模型的验证 在某个HRT(τ)、某个回流比 R 下,实测出水中硫酸盐浓度值,记为 S_d ,再根据反应器的硫酸盐还原反应动力学模型及流态模型,得出出水中硫酸盐浓度的预计值,记为 S_e ,比较两者,对所回归的动力学模型给出评价。

S_e 的计算方法是:对于实验采用的 R ,用式(4)取整数 N 再按式(7),用牛顿迭代法求出。迭代公式为:

$$S_{n+1} = (S_o - S_n)(0.667 + S_n)[9.306 + S_n/(9.788t)]$$

处理高硫酸盐含量合成废水的结果见表 2. 动力学模型的相对误差不大于 $\pm 8.3\%$.

表 2 模型验证结果

S_o (g/L)	HRT(h)	Q (l/h)	R	U^{app} (m/h)	S_d (g/L)	S_e (g/L)	相对误差(%)
5.968	10.60	0.057	10.1	0.895	0.720	0.694	-3.6
8.637	10.09	0.059	10.0	0.918	2.147	2.071	-3.5
6.679	12.73	0.047	12.3	0.884	0.61	0.622	2.0
8.589	12.84	0.047	12.6	0.904	1.067	1.112	4.2
10.057	13.23	0.045	12.9	0.885	1.696	1.644	-3.1
12.01	12.8	0.047	11.9	0.858	3.759	3.912	4.3
7.356	14.32	0.042	13.5	0.862	0.598	0.616	3.0
9.956	15.15	0.040	14.5	0.877	1.178	1.095	-7.0
14.201	15.31	0.039	15.2	0.894	5.373	4.927	-8.3

注:表中相对误差(%)= $(S_e - S_d)/S_d \times 100\%$

2.3.3 模型用于实际废水 有些味精厂以硫酸调等电点。以取自常州味精厂以硫酸调等电点的味精二次废水(以下简称味精废水)来验证所建立的过程动力学模型的有效性。

废水成分分析结果见表 3.

高浓度的硫酸盐引起的高渗透压会影响

微生物的活性,原水需适当稀释。当甲烷反应器出水中 SO_4^{2-} 浓度仅为约 0.5g/L,可将该出

表 3 味精废水成分

水质	COD (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH	碱度 $CaCO_3$ (mg/L)
二次废水	29400	19200	5.8	4300

水用于回流来稀释原水^[8]。改进的工艺见图 4。

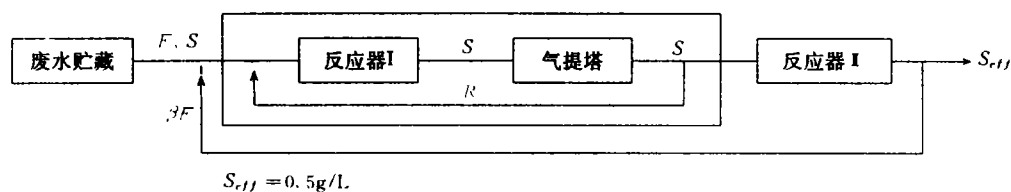


图 4 改进的工艺示意图

对反应器 I 和气提塔组成的系统进行硫酸盐的物料衡算,有

$$F(1 + \beta)[(S_0 + 0.5\beta)/(1 + \beta) - S] = Vds/dt \quad (9)$$

将流体在硫酸盐还原-气提系统的停留时间 $\tau = V/[F(1 + \beta)]$, $ds/dt = -r_s$ 及 r_s 的表达式(8)代入式(9),得

$$\tau = [(S_0 + 0.5\beta)/(1 + \beta) - S](0.667 + S)(S + 9.306)/(9.7884S) \quad (10)$$

式(10)为对于给定的 S_0 、回流比 β 和所要求的 S ,来估计需要的停留时间的通式。

采用改进工艺的实际味精废水的处理情况见表 4。实验中取 $\beta = 1$,改变停留时间,测定甲烷反应器(II)出水和反应器(I)出水中 SO_4^{2-} 的浓度 S_{eff} 和 S_d 。表 4 中同时列出了用式(10)计算出的 SO_4^{2-} 浓度 S_c 。

实验结果,模型预测值 S_c 与实测值 S_d 偏离较大(见表 4)。究其原因,废水碱度偏高,而硫酸盐的还原又使碱度继续升高,从而对 SRB 还原 SO_4^{2-} 的速度影响显著,因而试从 SO_4^{2-} 还原速率随碱度变化呈类似正态分布的趋势^[8]求得解决,拟用自定义的碱度因子加以修饰。定义

$$\delta = b/[(A - A_0)^2 + b] \quad (11)$$

表 4 $\beta = 1$ 时味精二次废水的处理结果

τ (h)	S_{eff} (g/L)	S_d (g/L)	S_c (g/L)	S_e (g/L)	相对误差(%)
10.10	0.434	4.112	3.290	4.077	-2.6
10.80	0.453	3.494	2.770	3.572	2.2
11.20	0.510	3.407	2.527	3.318	-2.6
11.60	0.478	3.137	2.259	3.016	-3.9
11.60	0.622	3.005	2.323	3.101	-2.2
12.00	0.441	2.669	2.023	2.729	2.2
12.80	0.326	2.214	1.632	2.207	-0.3
13.60	0.335	1.828	1.375	1.841	0.7
14.40	0.283	1.550	1.171	1.542	-0.5

注:表中相对误差 = $(S_e - S_d)/S_d \times 100\%$

其中 A, A_0 分别为废水的碱度和利于硫酸盐还原的最佳废水碱度(CaCO_3),单位为 g/L, b 为常量,与 $\delta - A$ 曲线的陡度有关。

引入 δ 来修正硫酸盐还原动力学关系式,即

$$-r_s = 9.788S/(0.667 + S)(9.306 + S) \cdot \delta \quad (12)$$

$$\tau = (S_0 - S)/(-r_s) \quad (13)$$

因 $\beta = 1, S_0 = (19.2 + S_{\text{eff}})/2$,得

$$\tau = [(19.2 + S_{\text{eff}})/2 - S](0.667 + S)(9.306 + S)[(A - A_0)^2 + b]/(9.788Sb) \quad (14)$$

式(14)中, $A = 4.3\text{g/L}$, 根据表4中的数据, 仍用高斯-牛顿法求解, 可求得

$$A_0 = 1.461\text{g/L}, b = 76.001\text{g}^2/\text{L}^2$$

将 A 和 A_0 和 b 的值代入式(14), 得

$$\tau = 0.113[(19.2 + S_{\text{eff}})/2 - S](0.667 + S)(9.306 + S)/S \quad (15)$$

根据表4中给出的各个 τ 和 S_{eff} 的值, 可用牛顿迭代法求出各相应的 S_e 的理论值, 记作 $S_{e,i}$, 也列于同一表中。迭代公式为

$$S_{n+1} = 0.113[(19.2 + S_{\text{eff}})/2 - S_n](0.667 + S_n)(9.306 + S_n)/\tau$$

据表4计算结果表明, 以废水碱度修饰的硫酸盐还原动力学模型的精度提高到较为满意的水平。

3 结 论

1) 酸化-硫酸盐还原及气提系统的流体流动模型, 以多级全混流模型来描述, 全混釜数 N 与回流比 R 的关系为:

$$\log N = 4.859 \times 10^{-1} - 8.067 \times 10^{-2}R + 4.674 \times 10^{-3}R^2 - 8.863 \times 10^{-5}R^3$$

当 $R \geq 10$ 时, 系统相当于一个全混反应器, 亦是本系统常见的操作条件。

2) 反应器水平的硫酸盐还原动力学, 以非竞争性抑制的酶促反应动力学模型来描述:

$$V = V_m S / (K_s + S) \cdot K_{IS} / (S + K_{IS})$$

其中 $K_s = 0.667$, $K_{IS} = 9.306$, $V_m = 0.032$.

硫酸盐还原速率为:

$$-r_s = 9.788S / [(0.667 + S)(9.306 + S)]$$

用该模型预测含高浓度硫酸盐合成有机废水的处理结果, 相对误差不大于 8.3%。

3) 处理实际的味精二次废水时, 以产甲烷反应器出水 1:1 回流来稀释原水, 以碱度修正硫酸盐还原动力学模型, 得到了较好的效果。修正后的模型为:

$$-r_s = 8.844S / [(0.667 + S)(9.306 + S)]$$

修正后的模型, 在 $\beta = 1$ 时, 处理同一实际废水的相对误差不大于 $\pm 4.0\%$ 。

参 考 文 献

- 1 Abram J M, Nedwell D B. Inhibition of Methanogenesis by Sulfate Reducing Bacteria Competing for Transferred Hydrogen. Arch. Microbiol. 1978, 117: 89~92
- 2 Kristjansson J K, Schonheit P, Thauer R K. Different K_s Values for Hydrogen of Methanogenic Bacteria and Sulfate Reducing Bacteria; an Explanation for the Apparent Inhibition of Methanogenesis by Sulfate. Arch. Microbiol. 1982, 131: 278~282
- 3 Schonheit P, Kristjansson J K, Thauer R K. Kinetic Methanogenesis by Sulfate. Arch. Microbiol. 1982, 132: 285~288
- 4 Motoyoki Yoda, Mikio Kitagama and Yushu Miyaji. Long Term Competition between Sulfate-Reducing and Methane

- Producing Bacteria for Acetate in Anaerobic Biofilm. Wat. Res. 1987,21(12):1547
- 5 Zaid Isa, Stephane Grusenmeyer and Willy Verstraete. Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High Rate Anaerobic Digestion: Microbiological Aspects. Appl. Environ. Microbiol. 1986,51(3):580~587
- 6 Abram J W, Nedwell D B. Inhibition of Methanogenesis by Sulfate Reducing Bacteria Competing for Transferred Hydrogen. Arch. Microbiol. 1978,117:89~92
- 7 Ingvorsen K, Zehnder A J B, Jorgenson B B. Kinetics of Sulfate and Acetate by Desulfobacter Postgatei. Appl. Environ. Microbiol. 1984,46:403~408
- 8 康 宁, 伦世仪. 硫酸盐还原-甲烷化两相厌氧消化系统运行工艺条件的研究. 工业微生物. 1996,26(3):1~9
- 9 沼气发酵常规分析. 中国科学院成都生物所. 科学技术出版社, 1984
- 10 Postgate J K. Sulfate-Reducing Bacteria. Cambridge Univ. Press. 1984
- 11 沈 同等. 生物化学. 人民教育出版社, 1980
- 12 陈甘棠. 化学反应工程. 化学工业出版社, 1988
- 13 方开泰等. 实用回归分析. 科学出版社, 1988

Studies on Kinetics of Two-Phase Sulfate Reduction-Methane Fermentation Process

Kang Ning Lun Shiyi

(School of Bioengineering)

Abstract On the basis of kinetics of mixed culture of sulfate-reducing bacteria using volatile organic acids as electronic donor usually occurred in anaerobic digester, a sulfate-reducing kinetic model on reactor level was set up. A modified kinetic model for treating the glutamate production effluent containing 19200mg/L of SO_4^{2-} and 29400mg/L of COD was proved to be successful with a relative error less than 4%.

Subject-words Sulfate reduction; Kinetics; Model