

SMBR 处理含油废水出水 COD 数学模型

杜晓文¹ 王占生² 满春志³ 李 薇^{1*} 刘 磊¹ 徐 毅⁴

(1. 华北电力大学区域能源系统优化教育部重点实验室, 北京 102206; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院, 北京 100083; 3. 中国石油冀东油田公司, 唐山 063004; 4. 环境保护部环境规划院, 北京 100012)

摘 要 根据微生物生长动力学特征以及膜分离特征, 建立恒通量下运行的一体式膜生物反应器系统出水 COD 数学模型, 提出膜生物反应器处理效率的数学模型。以实验及模型为基础, 分别对进水 COD 浓度控制在 300、400、500 mg/L 附近时经过反应器后 COD 的去除效率进行了比较。通过公式计算的数据和实验数据分析可得: COD 去除率的公式计算值与实验结果比较吻合, 相对偏差仅为 0.0223, 为膜系统有机物的去除效果估算提供了基础, 可为该类工艺的参数选择与优化提供参考。

关键词 膜生物反应器 微生物生长特征 含油废水 数学模型

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)08-2624-05

Modeling of filtrate COD in submerged membrane bioreactor for oily wastewater treatment

Du Xiaowen¹ Wang Zhansheng² Man Chunzhi³ Li Wei¹ Liu Lei¹ Xu Yi⁴

(1. Key Laboratory of Regional Energy System Optimization, Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Safety and Environmental Protection Technology Research Institute, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China; 3. Petrochina Jidong Oilfield Company, Tangshan 063004, China; 4. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China)

Abstract To predict the effluent quality in MBR processes, a mathematic model for removal efficiency in MBR processes was established, deriving from models standing for the chemical oxygen demand (COD) of the effluent with constant membrane flux. The model was also based on the dynamics characteristics of microbial growth and membrane separation. The experiment was carried out in a lab-scale to treat oily wastewater in a submerged membrane bioreactor (SMBR). Thereby comparisons between experimental data and imputed value were investigated at COD values of 300, 400 and 500 mg/L. The results showed data good match of the COD removal efficiency between models and experiment, with a relative deviation of 0.0223, providing a foundation for estimating organics removing efficiency in membrane system and a recommendation for preferences and optimization of the processes.

Key words membrane bioreactor; microbial growth characteristics; oily wastewater; mathematical model

膜生物反应器作为一种新型的水处理技术, 采用膜分离技术与生物反应器相结合的方式, 其有机物的去除以微生物细胞的新陈代谢作用为主, 膜的高效固液分离作用则强化了该生物处理过程。以上特点决定了该技术具有出水水质好、占地面积小, 便于管理等优点^[1]。目前该技术已成功应用于抗生素生产混合废水^[2,3], 青霉素等制药生产废水^[4]、垃圾渗滤液^[5]等废水处理中。但是在实际应用中膜生物反应器(MBR)也存在一定的问题, 如膜造价高、能耗大、膜污染严重^[6]等。数学模型作为 MBR 工艺设计、运行科学化和合理化的重要依据, 已经有大量的科研进展, 主要体现在两方面: 一是针对不同膜组件形式及膜处理方式建立的数学模型, 如 Pava-sant 等^[7]提出的 MAB 数学模型、Trusek Holownia^[8]

提出的两相膜生物反应器的数学模型、张立秋等^[9]提出的 ROM 数学模型、葛根等^[10]提出简化模型线性数学模拟等; 另一方面则集中研究 MBR 运行工艺过程参数优化数学模型, 如 Davydov^[11]的两阶段模型、何义亮等^[12]建立的两次分离模型、Lee Yong-hun^[13]建立的 ASM-膜污染模型及之后的一系列的以 ASM 为基础的数学模型(如 ASM1-SMP 模型^[14]、进水组分估计模型^[15]等)。此外, 还有大量的研究

基金项目 教育部创新培育重点项目(708017); 中央高校基本科研业务费专项资金资助; 水体污染控制与治理重大科技专项(2009ZX07631-03)

收稿日期: 2012-01-06; **修订日期**: 2012-04-02

作者简介 杜晓文(1987~), 女, 硕士研究生, 主要从事水资源污染控制与处理方面的研究。E-mail: xiao.wen1012@163.com

* 通讯联系人, E-mail: weil819@yahoo.com.cn

人员将数学模型的研究重点放在了 MBR 工艺运行效率模拟的数学模型计算上,如对于浸没式膜生物反应器中水力停留时间 (HRT)^[16,17]、出水水质 BODp^[18] 的计算公式推导等。

然而,目前对于数学模型的研究仍然存在一些缺陷,如忽略膜污染导致的有机物在膜表面的累积^[19]。因此,是否能够为特定的任务选择和设计合理的 MBR 工艺流程,通过预测其动态过程,使得工艺的设计和运行更加理论化和系统化,实现系统的高效低耗运行,成为膜生物反应器数学模型建立的主要目标。本文以 COD 作为系统有机物去除效果的指标,结合传统活性污泥处理的数学模型,以活性污泥中微生物的增长动力学模型和膜分离模型为基础,建立了一体式膜生物反应器有机底物去除率的数学模型,并利用一体式膜生物反应器处理工业废水实验对模型进行验证。

1 一体式膜生物反应器运行效率模型的建立

1.1 模型的假设和限定

- (1)系统在稳定条件下运行,包括温度、pH 等。保证相关系数的稳定性以及微生物的正常生长。系统采用恒通量模式运行,通过跨膜压差反映膜污染情况。
- (2)生物反应器内的物料是经过充分混合的,进入反应器内的废水中底物均是溶解性的,进水中不含微生物群体。
- (3)模型不考虑 N、P 及其他无机营养物质对有机物质的去除及细胞生长的影响。

1.2 SMBR 中 COD 的总物料平衡关系的建立

假设膜池有效体积为 V ,在稳定的运行条件下,COD 在生物反应器中的平衡关系如图 1 所示。

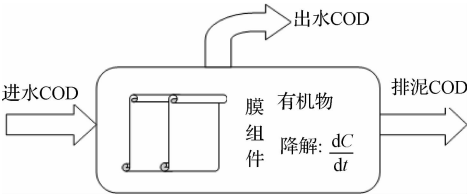


图 1 COD 平衡关系图

Fig. 1 Equilibrium diagram of COD

有机物降解的物料平衡关系为:

$$Q_0C_0 - Vr_s = A \frac{dC}{dt} + Q_sC_s + Q_eC_e \quad (1)$$

其中: Q_0 为膜生物反应器的进水流量, Q_s 为膜出水的流量, Q_e 为污泥排放量; V 为有效容积, C_0 为膜生

物反应器内的进水 COD 浓度, C_s 为出水 COD 浓度, C 为反应器内的 COD 浓度, C_e 为剩余污泥中的 COD 浓度。 A 为膜组件有效体积, $\frac{dC}{dt}$ 为膜污染导致的有机物累积的累积速率, r_s 为有机物降解速率。故要考察膜生物反应器处理含油废水的效果,即要得出水水质 COD,关键在于如何求解反应器内的有机物降解速率 r_s 和由膜污染导致的有机物累积速率 $\frac{dC}{dt}$ 。

1.3 有机物降解速率求解模型建立

以 Lawrence-McCarty 模型为基础^[20],根据微生物生长的基本规律,结合 MBR 的特点,总结出新的有机物降解速率模型。

根据 Lawrence-McCarty 模型,有微生物增长与基质利用的关系:

$$\frac{dX}{dt} = Y \times r_s - K_d \times X \quad (2)$$

其中: $\frac{dX}{dt}$ 为微生物净增长速率, Y 为理论产率, K_d 为衰减常数, X 为微生物浓度。

根据底物降解速率的基本定义有:

$$u = - \frac{1}{X} \times r_s = \frac{d(C_i - C_e)}{Xdt} \quad (3)$$

且微生物的比增殖速度为:

$$u = u_{max} \frac{C}{K_s + C} \quad (4)$$

其中: u 为微生物的比增值速率, u_{max} 为微生物最大比速, C 为有机底物浓度; K_s 为饱和常数。

以上三式联立,可得到:

$$r_s = - \frac{u_{max}XC}{K_s + C} \quad (5)$$

因此,得出微生物降解有机物速率模型为:

$$r_s = - \frac{u_{max}XC}{K_s + C} \quad (6)$$

1.4 膜污染模型的建立

以达西定律为基础,得出膜通量的计算公式^[21]:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu \times R_{总}} = \frac{\Delta P}{\mu \times (R_m + R_{bl} + R_f)} \quad (7)$$

其中: R_m 为膜的自身阻力, R_{bl} 为浓差极化边界层阻力, R_f 为膜污染阻力; μ 表示溶液粘度。

公式(7)即为膜污染导致的有机物的累积速率与膜污染后的膜两侧压力差等参数间的关系式,当系统保持恒通量时, J_v 恒定,可以用膜比通量 $\frac{J_v}{\Delta P}$ 的

大小表示膜污染情况。那么膜污染导致的有机物的累积速率为:

$$\frac{dC}{dt} = \left[\frac{1}{\mu(R_m + R_{bl} + R_f)} - \frac{1}{\mu R_m} \right] \times C = \frac{J}{\Delta p} \times C \quad (8)$$

2 SMBR 数学模型的建立

根据微生物生长的特点以及膜污染特征最终得出平衡关系式:

$$Q_0 C_0 - V \times \frac{u_{\max} X C}{K_s + C} = A \left[\frac{1}{\mu(R_m + R_{bl} + R_f)} - \frac{1}{\mu R_m} \right] \times C + Q_s C_s + Q_e C_e \quad (9)$$

目前使用的一体式膜生物反应器多采用不排泥,并且选择污泥回流的方式进行操作,当系统中无污泥排除时,模型可简化为:

$$Q_0 C_0 - V \times \frac{u_{\max} X C}{K_s + C} = A \left[\frac{1}{\mu(R_m + R_{bl} + R_f)} - \frac{1}{\mu R_m} \right] \times C + Q_e C_e \quad (10)$$

系统运行过程中保持恒通量运行,即 $Q_0 = Q_e$,此时的有机底物的去除效率:

$$\frac{C_0 - C_e}{C_0} = \frac{V}{Q_e C_0} \frac{u_{\max} X C}{K_s + C} + \frac{A C}{\Delta P C_0} \quad (11)$$

由此可以看出,影响有机物去除的因素主要是进水有机物浓度以及 $u_{\max}$ 、 K_s 的参数取值。而 $u_{\max}$ 、 K_s 主要是由污水和微生物的种类决定的。同时,膜生物反应器的活性污泥应保持一定浓度及活性,以利于污染物的去除,但是不能过度加大污泥停留时间,以防污泥老化。

由于当膜生物反应器运行一段时间以后,微生物恢复正常的生化反应能力,降解中间产物减少,凝胶层上的污染物趋于动态平衡,使得膜两侧压差趋于稳定, $\frac{1}{\mu(R_m + R_{bl} + R_f)} - \frac{1}{\mu R_m}$ 为一个稳定常量,因此,根据实验室工艺参数,将其作为常数量代入,同时将已知的容器体积 V 、膜面积 A 、 u_m 以常数量代入。

3 实验验证

3.1 实验装置

实验采用一体式膜生物反应器,实验装置如图2所示。膜生物反应器为一长方体容器,有效体积约为27.9 L,膜组件采用聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维微滤膜,膜孔径为0.45 μm 。实验为连续进水,装置设计水力停留时间为11.7 h,装置运行初期,膜元件的出水量可以满足设计水力停留时间。实验过程中没有人为排泥,接种污泥取自河北某污水厂处理

工艺中二沉池的回流污泥,在反应器内进行驯化。反应器底部设有微孔曝气管,使用曝气泵为反应器内的生物提供氧气,同时也对膜表面起到震荡、冲刷作用,防止污泥沉积在膜表面上,减轻膜污染。运行过程保持恒通量运行,有利于膜污染控制。

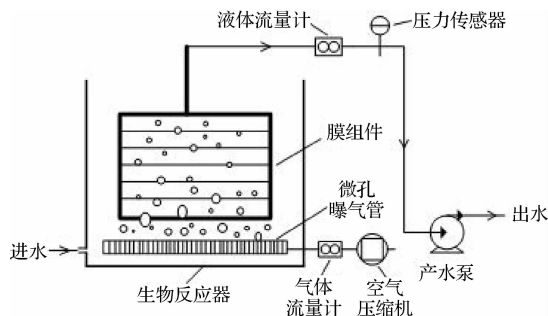


图2 膜生物反应器工作原理

Fig. 2 Principle diagram for membrane bioreactor

3.2 实验水质和监测方法

本实验主要针对炼油厂低浓度含油废水的处理,实验用水为人工模拟炼油厂含油废水。模拟废水中的COD主要由葡萄糖、苯酚和柴油来充当,葡萄糖和苯酚的量基本保持不变,所以COD的变化就是指含油量的变化。原始污水水质及出水水质分析方法分别为:COD采用重铬酸钾法测定, $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂法测定,污泥浓度根据重量法测定。

3.3 结果与讨论

根据实验设计,采用恒通量运行模式,通过改变跨膜压差保持膜通量恒定输出,因此,结合数据,简化模型为:

$$\frac{C_0 - C_e}{C_0} = \frac{27.9}{19.5 C_0} \frac{u_{\max} X C}{K_s + C} + \frac{0.2 C}{\Delta P C_0} \quad (12)$$

如公式(12)所示,COD去除率的公式比较复杂,由于 $u_{\max}$ 、 K_s 主要由污水种类及微生物的种类决定,因此,在实验室环境下根据膜生物反应器处理生活污水的研究结果,采用解联立方程来确定公式中 $u_{\max}$ 、 K_s ,即可获得在该实验环境下 $u_{\max}$ 、 K_s 的值。解得结果为: $K_s = 30.1 \text{ mg/L}$ 、 $u_{\max} = 24.26$,将结果代入模型中,得到:

$$\frac{C_0 - C_e}{C_0} = \frac{34.7}{C_0} \frac{X C}{C - 30.1} + \frac{0.2 C}{\Delta P C_0} \quad (13)$$

改变进水中的柴油含量,获得不同的进水COD浓度,利用模型估算出COD的去除率,并与其实际去除率对比,即控制进水COD浓度大致在300、400和500 mg/L时,整个运行系统的去除率与模型估算值的对比。最后得到的结果如表1、表2和表3所示。

表 1 进水浓度约为 300 mg/L 时估算值与实际值的去除效果比较

Table 1 Removal efficiency comparison between experimental data and imputed value in COD = 300 mg/L						
进水 COD(mg/L)	膜池 COD(mg/L)	出水 COD(mg/L)	污泥浓度 X(mL/g)	ΔP (10 ³ Pa)	实际去除率(%)	模拟去除率(%)
301.85	76.43	16.36	4.93	5.45	94.6	94.4
289.69	59.68	23.81	3.76	4.63	91.8	91.7
328.27	47.30	11.91	3.21	4.13	96.4	93.9
333.35	130.96	17.31	6.57	4.68	94.8	90.5

表 2 进水浓度约为 400 mg/L 时的估算值与实际值去除效果比较

Table 2 Removal efficiency comparison between experimental data and imputed value in COD = 400 mg/L						
进水 COD(mg/L)	膜池 COD(mg/L)	出水 COD(mg/L)	污泥浓度 X(mL/g)	ΔP (10 ³ Pa)	实际去除率(%)	模拟去除率(%)
400.81	59.55	19.68	5.39	4.99	95.1	95
416.68	49.68	17.94	4.53	5.14	95.7	96.3
406.33	63.386	25.24	5.53	5.33	93.8	90.5
408.4	59.21	24.50	5.34	5.11	94	92.9

表 3 进水浓度约为 500 mg/L 时的估算值与实际值去除效果比较

Table 3 Removal efficiency comparison between experimental data and imputed value in COD = 500 mg/L						
进水 COD(mg/L)	膜池 COD(mg/L)	出水 COD(mg/L)	污泥浓度 X(mL/g)	ΔP (10 ³ Pa)	实际去除率(%)	模拟去除率(%)
498.25	40.84	28.59	3.55	7.04	94.3	94.2
502.33	38.80	10.21	3.08	7.65	98	95.1
510.5	65.34	40.84	6.98	7.73	92.1	88.3
516.63	49.01	26.76	5.21	6.17	94.8	91

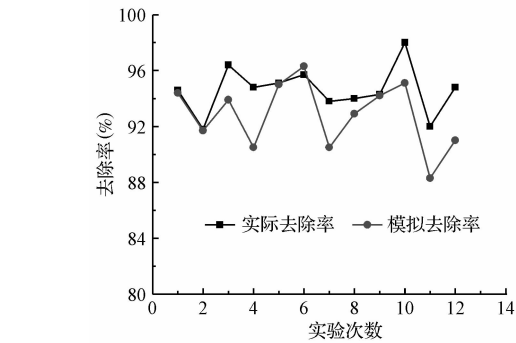


图 3 实验数据与估算值比较
Fig.3 Comparison between experimental data and imputed value

由图 3 可以发现,在特定的操作条件下,即污水和微生物的种类确定时, $u_{\max}$ 、 K_s 值为一定数量,那么系统的有机物去除效果主要受到进水有机物浓度、微生物浓度的影响。同时,由于活性污泥中微生物浓度的测定方法尚未解决,因此以活性污泥的污泥浓度作为微生物浓度值,根据比较可以看出,系统污泥应保持一定的活性,并适当选取污泥停留时间,从而保持有机物去除效率。

根据实验室实际去除率与模型模拟去除率的比较,可以看出由实验测定的 MBR 出水 COD 去除率与模型计算得到的 MBR 出水 COD 值基本吻合,只有少数的相对偏差相对较大,即进水浓度为 333.35 和 510.5 mg/L 这两组实验,其相对偏差分别为

0.031、0.026。但是总的说来,根据公式计算的膜生物反应器的出水水质 COD 值去除效率具有一定的准确性和可靠性,对一体式膜生物反应器装置的设计和工艺参数的确定,具有一定的指导意义。

4 结 论

根据微生物生长的动力学特征,在原有 Monod 模型基础上,改善了其适用于单一微生物对单一基质、微生物处于平衡生长状态且无毒性存在的限制条件,扩大了模型的使用范围,使模型的建立更加接近实验结果,通过最终的实验认证,得出以下结论:

(1)运用微生物生长动力学模型以及膜分离模型建立了一体式膜生物反应器有机底物去除率的数学模型。对于特定的污水和一定的操作条件来说, K_s 和 $u_{\max}$ 均为确定的值,其取值仅与污泥中的微生物的种类和所降解底物种类有关。

(2)根据公式得出适用于实验室条件下的具体数学模型,结果显示该模型在处理中低浓度含油废水时具有一定的优势,得出的 COD 去除率与实验结果基本保持一致。

参 考 文 献

[1] 黄霞,桂萍,范晓军,等. 膜生物反应器废水处理工艺的研究进展. 环境科学研究,1998,11(1):40-44
Huang Xia,Gui Ping,Fan Xiaojun,et al. Study on the progress of membrane bioreactor technology for wastewater

- treatment. *Research of Environmental Sciences*, **1998**, 11 (1): 40-44 (in Chinese)
- [2] 孙京敏, 韩美清, 任立人. 膜生物反应器 (MBR) 工艺处理抗生素废水中试研究. *环境工程*, **2007**, 25 (10): 14-16
Sun Jingmin, Han Meiqing, Ren Liren. Pilot scale research on treatment of antibiotic wastewater with membrane bioreactor. *Environmental Engineering*, **2007**, 25 (10): 14-16 (in Chinese)
- [3] 孙孝龙, 普红平. 一体式膜生物反应器 (SMBR) 处理抗生素废水研究. *四川环境*, **2003**, 22 (5): 12-14
Sun Xiaolong, Pu Hongping. Study on the treatment of antibiotic wastewater with membrane bioreactor. *Sichuan Environment*, **2003**, 22 (5): 12-14 (in Chinese)
- [4] 孙京敏, 袁怀雨. 膜生物反应器 (MBR) 处理青霉素废水试验研究. *环境工程*, **2005**, 23 (4): 12-14
Sun jingmin, Yuan Huaiyu. Experimental Research on treatment of penicillin wastewater with the method of membrane bioreactor (MBR). *Environmental Engineering*, **2005**, 23 (4): 12-14 (in Chinese)
- [5] 宋灿辉, 肖波, 胡智泉, 等. UASB/SBR/MBR 工艺处理生活垃圾焚烧厂渗滤液. *中国给水排水*, **2009**, 25 (2): 62-64
Song Canhui, Xiao Bo, Hu Zhiquan, et al. UASB/SBR/MBR Process for treatment of leachate from MSW incineration power plant. *China Water & Wastewater*, **2009**, 25 (2): 62-64 (in Chinese)
- [6] Malamis S., Andreadakis A. Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system. *Bioresource Technology*, **2009**, 100 (13): 3350-3357
- [7] Pavasant P. Prediction of optimal biofilm thickness for membrane-attached biofilms growing in an extractive membrane bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, **1996**, 52 (3): 373-378
- [8] Trusek Holownia A. A catalytic membrane for hydrolysis reaction carried out in the two-liquid phase system—Membrane preparation and characterization, mathematical model of the process. *Journal of Membrane Science*, **2005**, 259 (1-2): 74-84
- [9] 张立秋, 封莉, 吕炳南, 等. 淹没式 MBR 去除有机物动力学模型及其应用. *膜科学与技术*, **2005**, 25 (3): 1-4
Zhang Liqiu, Feng Li, Lv Bingnan, et al. A model of removing organic substrate for submerged membrane bioreactor and its application. *Membrane Science and Technology*, **2005**, 25 (3): 1-4 (in Chinese)
- [10] 葛根, 王洪礼, 张海丰, 等. 膜生物反应器简化模型的数值模拟及非线性动力学参数分析. *环境工程*, **2009**, 27 (1): 44-51
Ge Gen, Wang Hongli, Zhang Haifeng, et al. Numerical simulation and nonlinear dynamical parameter analysis of a simplified MBR model. *Environmental Engineering*, **2009**, 27 (1): 44-51 (in Chinese)
- [11] Davydov L. S. Mathematical modeling and analysis of processes in membrane bioreactors. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, **1995**, 29 (2): 187-191
- [12] 何义亮, 顾国维. 膜生物反应器“两次分离”数学模型. *中国给水排水*, **2001**, 7 (2): 22-24
He Yiliang, Gu Guowei. A “two-separate” mathematical model for membrane bioreactor. *China Water and Wastewater*, **2001**, 7 (2): 22-24 (in Chinese)
- [13] Henze M., Grady Jr C. P. L. J., Gujer W., et al. A general model for single sludge wastewater treatment systems. *Biochemical Engineering Journal*, **2006**, 30 (2): 174-183
- [14] 姜天凌. MBR 工艺 ASM1-SMP 联合模型的建立与预测. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, **2010**
Jiang Tianling. Establishment of the joint model ASM1-SMP and its application in MBR. Harbin: Master's Degree Thesis of Harbin Institute of Technology, **2010** (in Chinese)
- [15] 高梅, 任南琪, 周岩枫, 等. 基于 ASM1 的中药废水处理数学模型研究—进水水质组分 (COD 和氮) 估计. *安全与环境学报*, **2008**, 8 (5): 35-39
Gao Mei, Ren Nanqi, Zhou Yanfeng, et al. The study of mathematical model in Chinese medicine wastewater treatment on the base of ASM1—Evaluation of the feed water quality components (COD and nitrogen). *Journal of Safety and Environment*, **2008**, 8 (5): 35-39 (in Chinese)
- [16] 张绍园, 王菊思, 姜兆春. 膜生物反应器水力停留时间的确定及其影响因素分析. *环境科学*, **1997**, 18 (6): 36-38
Zhang Shaoyuan, Wang Jusi, Jiang Zhaochun. Determination and discussion of hydraulic retention time in membrane bioreactor system. *Environmental Science*, **1997**, 18 (6): 36-38 (in Chinese)
- [17] 万兴, 万金宝. MBR 处理城市生活污水数学模型初探. *南昌大学学报 (工科版)*, **2005**, 27 (4): 16-20
Wan Xing, Wan Jinbao. Study on mathematical model of membrane bioreactor for municipal wastewater Treatment. *Journal of Nanchang University (Engineering Version)*, **2005**, 27 (4): 16-20 (in Chinese)
- [18] 陈俊平, 杨昌柱, 濮文虹. 一体式好氧膜生物反应器处理城市污水的出水水质 BOD_p 数学模型研究. *山西大学学报 (自然科学版)*, **2007**, 30 (3): 422-426
Chen Junping, Yang Changzhu, Pu Wenhong. Study on BOD_p mathematical model of filtrate BOD_p in aerobic submerged membrane bioreactor for municipal sewage treatment. *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition)*, **2007**, 30 (3): 422-426 (in Chinese)
- [19] 封莉, 张立秋. 一体式膜生物反应器的 HRT 确定. *中国给水排水*, **2002**, 11 (18): 62-64
Feng Li, Zhang Liqiu. Determination of HRT in the integrative membrane bioreactor. *China Water and Wastewater*, **2002**, 11 (18): 62-64 (in Chinese)
- [20] Lawrence A. W., McCarty P. L. Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment. *WPCF*, **1969**, 41 (2): 1-17
- [21] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究与应用. 北京: 化学工业出版社, **2002**