

ASMs 中易生物降解有机物(S_S)的物化测定方法^{*}

周雪飞 顾国维

提要 通过研究提出一种快速确定进水溶解性 COD 中易生物降解部分 S_S 的物理-化学方法。该方法以絮凝为主体,将可通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的胶体物质进行絮凝沉淀,然后再辅以质量良好的滤膜过滤,二者结合可有效测定 S_S 值。研究结果表明,絮凝方法和呼吸计量法所得出的结果具有较好的相关性, $S_S(\text{OUR})$ 约等于 $0.81\ S_S(\text{floc})$ 。滤膜质量对测定结果影响很大,如果没有质量良好的滤膜,建议采用单一絮凝方法直接测定进水中的 S_S 。

关键词 易生物降解有机物(S_S) 城市污水 絮凝 活性污泥数学模型(ASMs) 膜过滤

0 前言

活性污泥数学模型(Activated Sludge Models,简称 ASMs)能够对生物系统中去除有机负荷(COD)、氮、磷等综合生物处理过程进行动态模拟,使我们能够更好地了解不同的处理工艺。因而,模型具有科学研究(选择并优化试验)、生产性污水处理厂工艺最优化及故障检修、辅助设计等多项功能。目前,欧美很多国家都针对 ASMs 这一概念平台开发出不同的模型应用软件,如 DHI 公司的 EFOR、STOWA 公司的 SIMBA,这使得活性污泥数学模型在污水生物处理中的应用越来越广泛。然而,要实现模型的实用性,必须采取有效的方法来鉴定污水处理厂的进水水质特性。

对于常规城市污水处理厂的 ASMs 模型来说,进水中的氨氮(S_{NH})和易生物降解有机物(S_S)浓度被认为是最重要的水质组分。 S_{NH} 可以利用在线方法进行实时监测或者采用离线的常规化学分析方法如比色法等,其方法非常规范;而 S_S 却很难实现在线连续监测,也没有传统测定方法可直接采用^[1]。

认识到该水质组分的重要性,自 ASMs 模型公布以来,很多研究人员都进行了 S_S 测定方面的研究。1986 年, G. A. Ekama 等^[2]对污水组分的鉴定进行了多项试验研究,其中关于进水中 S_S 有三种测定方法,分别为连续流活性污泥法、好氧批式试验和缺氧批式试验。第一种方法的原理为:单一完全

混合反应器采用日循环方波进水,泥龄为 $2\sim 3\ \text{d}$,通过测定反应器停止进水前后耗氧速率(Oxygen Utilization Rate,简称 OUR)的变化来估测进水中 S_S 的浓度。好氧批式试验通过测定间歇运行反应器中 OUR 的变化曲线来计算进水中的 S_S 。第三种方法的原理与第二种类似,以硝态氮代替氧作为电子受体,通过测定系统中硝态氮浓度的变化来反映 S_S 的利用速率,从而可计算出其初始浓度。长期的试验研究表明,呼吸计量法估测 S_S 的浓度比较合乎生物处理系统的作用机理,可以从生化反应角度较为真实地确定易生物降解有机组分,所以该方法是目前比较公认的 S_S 测定方法。但不难发现,该方法过于复杂,需要严格控制试验条件,如适当的 F/M 、良好的污泥沉降性能、污泥驯化情况等等,所以该方法适用于科学研究,若用于生产性污水处理厂则会增加模型应用过程中的工作量。

从模型应用角度来说,我们研究的目标是开发出适用于生产性污水处理厂模拟的 S_S 测定方法,重现性和简单性是其重要准则。基于这一点,本文将介绍一种可供选择的物理-化学方法。

1 试验原理

易生物降解有机物 S_S 由简单有机物例如挥发性脂肪酸(Volatile Fatty Acids,简称 VFA)和低分子碳水化合物组成,这些物质是完全溶解性的,能够穿过细胞膜,在几分钟内迅速被代谢。鉴于易生物降解组分 S_S 的物化特性,许多研究者选择利用物理-化学方法对其进行估测,化学絮凝是目前常用的方法。其原理是:在 pH 10.5 时,向水样中加入 ZnSO_4

^{*} 国家自然科学基金重点项目(50138010)。

进行絮凝沉淀,将能够通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的胶体物质进行有效絮凝,增加其颗粒体,然后通过滤膜进行过滤,这样滤后溶液中只包括完全溶解性有机物。在 ASM_s 中进水中的 S_s 与完全溶解性 COD 的关系可用式(1)表达:

$$S_s = \text{COD}_{\text{sol}} - S_1 \quad (1)$$

式中 S_s ——进水中溶解性的快速可生物降解 COD;

COD_{sol} ——进水中总的完全溶解性 COD;

S_1 ——进水中溶解性惰性 COD。

通过对所研究废水进行絮凝分析可确定式(1)中的 COD_{sol} ,为了从 COD_{sol} 中得到 S_s 的值,就必须测定 S_1 。假设进水中的 S_1 等于污泥龄超过 3 d 的活性污泥系统出水中完全溶解性的 COD^[3]。如果所研究的废水已经在活性污泥工艺(实验室规模或生产性规模)进行处理,则对反应系统出水进行絮凝,所得溶解性 COD(即 $\text{flocCOD}_{\text{sol}}$) 就是 S_1 。如果测定的是尚未处理的废水,则通过一个间歇运行的活性污泥系统小试装置处理所研究废水,对系统出水进行絮凝分析,所得滤出液中的 COD($\text{flocCOD}_{\text{sol}}$) 就是 S_1 。该活性污泥系统比用于生物法测定 S_s 的连续流装置更简单。

2 试验材料及方法

2.1 分析方法

S_s 的测定分别采用絮凝法和呼吸计量法,后者是目前较为公认的 S_s 测定方法^[4~5],以此做平行试验评价絮凝方法的合理性。

化学需氧量(COD)用标准重铬酸钾法进行测定。

2.2 絮凝方法

向 100 mL 水样中加入 1 mL 浓度为 100 g/L 的硫酸锌溶液,迅速用磁力搅拌器剧烈搅动约 1 min,然后用 6 mol/L 的 NaOH 将混合样品的 pH 调至 10.5 左右,静置样品几分钟,使其絮凝沉淀。吸取上清液,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,上清液滤出液中的 COD 就可测定,这个 COD 为絮凝后溶解性 COD。进出水溶解性 COD 都是通过这种方法测定的。

2.3 活性污泥小试

试验所用废水为上海市曲阳污水处理厂的生活

污水,其 S_s 变化范围是 0~200 mg/L。

取容积为 1 L 的烧杯作为间歇试验装置。污泥取回后在实验室中进行 8 h 无进水曝气使污泥处于内源呼吸状态,然后反复冲洗,洗去污泥中残存的 COD,把所研究废水和污泥以适当比例加到烧杯中,进行 3 d 连续曝气,然后测定其出水中溶解性 COD,按泥水混合比进行换算,就可得到污水中 S_1 的值。

2.4 呼吸计量试验

呼吸计量试验装置见图 1。容积为 1.16 L 的可密闭反应装置,通过曝气头向反应器中充氧,密闭监测时利用磁力搅拌器进行搅拌,保证泥、水、气混合均匀。反应在恒温室中进行,控制温度为 20℃。试验所用污泥与上述小试试验相同,试验前向污泥中投加 10~20 mg/L 的烯丙基硫脲(ATU)抑制硝化,然后向反应器中加入容积分别为 V_{ss} 和 V_{ww} 的污泥和待测污水,利用溶氧仪密闭监测反应器中的 DO 变化,其变化速率即为此时反应器中耗氧速率值(OUR)。当反应器中 DO 下降至 2 mg/L 时,打开反应器曝气使 DO 达到 6 mg/L 以上,然后密闭反应器重复上述操作。

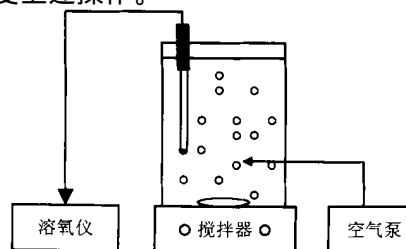


图1 呼吸计量试验装置

经过几个小时的间歇试验即可得到反应器中 OUR 随时间变化的曲线,见图 2。图中 X_s 为慢速可生物降解有机物。两条曲线之间的面积就是反应器中的总耗氧量 DO,然后根据式(2)即可计算出 S_s 。

$$S_s = \frac{V_{\text{ss}} + V_{\text{ww}}}{V_{\text{ww}}} \times \frac{1}{1 - Y_H} \times \text{DO} \quad (2)$$

式中 Y_H 为异养菌产率系数,一般情况下可取值 0.67 g 细胞 COD/g 氧化 COD。

3 试验结果与讨论

3.1 絮凝方法评价

采用絮凝法和呼吸计量法对不同类型的生活

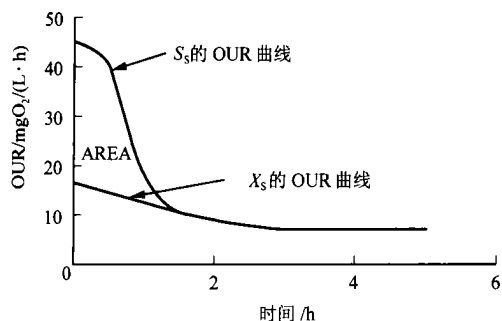
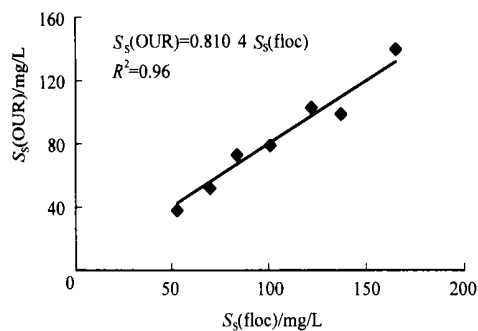


图2 呼吸计量试验的 OUR 变化曲线

污水进行分析,其结果见图3。分析表明两种方法的测定结果有一定差异,但其相关性很好, S_S (OUR)约等于 $0.81 S_S$ (floc)。这与物化法中混凝过滤的效果有很大关系,所选滤膜不能完全滤去污水中慢速可生物降解有机物 X_S ;另外,滤膜材质对测定结果影响很大,存在明显的 COD“溶出”现象,研究中应避免用醋酸纤维膜。如果混凝过滤试验选择合适的滤膜材料,可使絮凝方法所得结果与呼吸计量试验的结果更加接近,从而提高絮凝方法的准确性;另外,由于 ASM_s 模型对于组分 S_S 的敏感程度不是非常突出,可用絮凝法代替呼吸计量法鉴定废水中 S_S ,其结果对 ASM_s 模型的预测结果影响不大。



注: S_S (floc)是用絮凝法测得的 S_S 值, S_S (OUR)是用呼吸计量法测得的 S_S 值。

图3 呼吸计量法和絮凝法测定结果之间的关系

3.2 絮凝法的实际应用

上海市曲阳污水厂处理的是典型的城市生活污水,其进水总 COD 一般在 $200 \sim 500 \text{ mg/L}$ 之间,利用絮凝法分析该厂进水水质,所得结果见表1。研究结果表明,直接絮凝和絮凝 + $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤这两种方法对废水中溶解性有机物的测定结果非常接

近,在本试验中滤膜过滤的效果不是很明显,甚至出现膜过滤后 COD 反而增加的现象,这可能与试验中所采取的滤膜材质和质量有关。据研究,醋酸纤维膜作为膜材料过滤水样时,会有明显的 COD“溶出”现象,而本试验正是采用这种滤膜。此外,膜孔分布不均、直径大小不一也可能导致某些胶体状有机物透过滤膜进入滤液,导致膜过滤效果下降。通过长期的试验研究,笔者认为如果不能获得质量可靠的滤膜,那么完全可用直接絮凝法测定溶解性 COD。另外,从活性污泥数学模型应用角度来说,废水组分的测定不需要太高的精度。

表1 絮凝法分析曲阳污水厂进出水水质

方 法	水样 1		水样 2		水样 3	
	进水 S_S	出水 S_I	进水 S_S	出水 S_I	进水 S_S	出水 S_I
直接絮凝	171	56	154	38	192	45
絮凝 + $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤	153	43	138	43	176	51

注:单位 mg/L 。

4 结论

絮凝方法是一种快速确定进水溶解性 COD 中易生物降解部分的物理-化学方法。絮凝方法基于以下两个假设:

(1) 进水中所有溶解性 COD 由易生物降解部分和不能生物降解部分组成^[6]。

(2) 进水中不易生物降解的溶解性 COD 等于污泥龄 $> 3 \text{ d}$ 的活性污泥装置出水中溶解性 COD 或者等于间歇试验运行 3 d 后出水中溶解性 COD。

研究中利用呼吸计量试验来评价絮凝方法的有效性。研究结果表明,这两种方法所得到的结果有一定差异,但其相关性较好。此外,如果滤膜质量良好,则絮凝 + 膜过滤的方法能提高测定精度,而如果滤膜为醋酸纤维膜或其他极易造成明显 COD“溶出”的滤膜,则絮凝 + 膜过滤方法所测得的 COD_{sol} 往往比絮凝后直接测定值要高,这一点在水样中溶解性 COD 较低的情况下更加明显。本试验研究所采用的滤膜质量一般,所以水样絮凝直接测定 COD_{sol} 与絮凝 + $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤后滤出液的 COD 相差不大。因此建议可单独采用絮凝方法测定水样中溶解性 COD,除非滤膜质量有保证。

与呼吸计量法相比,絮凝方法是一种快捷简单的测定 S_S 的方法,特别是在已存在处理所研究废

生物除铁除锰水厂的工艺设计与运行效果^{*}

高洁 刘志雄 李碧清

提要 在生物除铁除锰技术指导下设计建造的沈阳经济技术开发区供水厂,是我国第一座成规模的典型的地下水生物除铁除锰水厂。它的工艺特点体现在跌水弱曝气,在同一生物滤层中除铁除锰及培养期、稳定期的反冲洗机制。生物滤层培养成熟后,滤池铁锰去除效率达99%以上,出水水质优于国家标准,取得了稳定的运行效果。

关键词 生物除铁除锰 工艺设计 运行效果

早在20世纪80年代,中国市政工程东北设计研究院就在水处理试验和实践发现了微生物对地下水中锰的去除作用,随后在我国率先开展了生物除铁除锰技术的研究工作^[1~2],在“八五”科技攻关课题中提出并确立了生物固锰除锰技术,在“九五”科技攻关课题中,确定了生物除铁除锰水厂成套技术,解决了生物除铁除锰工艺的生产性问题^[3]。沈阳经济技术开发区供水厂就是在生物除铁除锰技术指导下设计建造的我国第一座成规模的典型的地下水生物除铁除锰水厂。该供水厂分两期设计施工,一期工程于1999年7月开始设计、建造,至2001年5月完工并通水,2001年12月底滤池稳定运行,滤池出水铁为痕量,锰小于0.05 mg/L,出水水质优于国家生活饮用水标准(铁0.3

mg/L,锰0.1 mg/L)。

1 工艺设计

1.1 技术路线确定

沈阳经济技术开发区供水厂原水为深井地下水,由于原水中含有铁和锰,尤其是锰含量相当高,净水的主要目标是除铁除锰,所以净化工艺采用生物除铁除锰技术,主要体现在:跌水弱曝气;在同一生物滤层中除铁除锰;培养期、稳定期的反冲洗机制。

1.2 工艺流程及主体构筑物设计参数和特点

水厂占地7.8 hm²,分为三个功能区:水处理区、铁泥处理区和辅助生产区。全厂设计处理能力为12万m³/d,整个工程分两期实施,每期6万m³/d。目前已建成一期水处理区和辅助生产区,一期水处理区包括:跌水曝气池2座,单池内径10.5 m;普通快滤池2列,每列6个单池;清水池2座;吸水井1

* “九五”国家科技攻关课题(96-909-01-02-04)。

水的某种形式活性污泥系统的情况下,更能体现其方便实用的优点。

参考文献

- 1 P J Roelvelde, M C M van Loosdrecht. Experience with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands. Wat Sci Tech, 2002, 45(6): 77~87
- 2 G A Ekama, P L Dold, G V R Marais. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. Wat Sci Tech, 1986, 18: 91~114
- 3 G A Ekama, G V R Marais. Theory design and operation of nutrient removal activated sludge processes. WRC, Pretoria, South Africa, 1984

- 4 Peter A Vanrolleghem, Henri Spanjers, Britta Petersen, et al. Estimating (combinations of) Activated Sludge Model NO. 1 Parameters and components by respirometry. Wat Sci Tech, 1999, 39(1): 195~214
- 5 Henri Spanjers, Peter Vanrolleghem. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. Wat Sci Tech, 1995, 31(2): 105~114
- 6 IWA Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3. IWA Publishing, England, 2001

作者通讯处:200092 上海市四平路1239号

同济大学环境科学与工程学院

电话:(021)65982693

E-mail:yizhou7321@vip.sina.com

修回日期:2003-7-25

ABSTRACTS

Coupling Transformations of Iron-Manganese-Phosphorous in Low Turbidity Drinking Water Resources..... Yuan Wenquan *et al* (10)

Abstract : The coupling transformation relationships among Fe, Mn and P in a low turbidity reservoir were studied by means of site-monitoring and data correlation analysis. The results indicate that the concentrations of Fe and Mn and P as well will increase in a large scale when thermocline layer and anaerobic layer formed in the reservoir in summer. Concentrations of Fe, Mn and TP in the hypolimnion were 12.7, 16.3 and 3.4 times greater than those in the epilimnion respectively. Correlation analysis clearly demonstrated that there are evident coupling relationships amount Fe, Mn and P transformation. A concept model of iron, manganese and phosphorous transformation in this reservoir has been established.

Influence Factors on Fe Removal from Underground Water in Contact-Oxidation Process Yu Jian *et al* (15)

Abstract : The influence factors of the DO level, filtering speed and pH on Fe removal from underground water in filter contact-oxidation process are researched experimentally. The Fe removal rates at different pH level and filtering depth are observed, and the activated coefficient of Fe removal at condition of pH 6.55, 8 m/h filtering speed and DO 6.5 mg/L has been deduced.

Physico-Chemical Examination of Bio-Degradable (S_s) in Activated Sludge Models Zhou Xuefei *et al* (23)

Abstract : A physico-chemistry based fast measurement to determine the bio-degradable content of soluble COD in inlet raw wastewater has been advanced. Flocculent was adopted to determine S_s, by this way: the 0.45 μm penetrating colloids were flocculently settled and then fine membrane filtrated. The determined S_s by floc is correlated to that by respirometry, about 1 S_s (respiratory) = 0.81 S_s (floc). The quality of the membrane causes tremendous influence to the determination. In case when no high quality membrane obtained, it is proposed to examine the S_s by single flocculent way.

Technical Design and Performance of Waterworks for Iron and Manganese Removal by Microorganism Gao Jie *et al* (26)

Abstract : Shenyang economic development zone waterworks is the first large-scale biological underground water Fe/Mn removal facility in this country. By adopted cascade weak aeration all the functions related to Fe/Mn removal such as the microorganism culturing and maturing, steady filtering and backwashing are processed in the same filtering bed. When the microorganism maturing, a steady state stable Fe/Mn removal ratio excess 99% has been obtained, which is better than the requirement of the national standard.

Demonstration Project of Dual Membrane Process for Wastewater Reuse in Tianjin Li Jian *et al* (29)

Abstract : The general status of wastewater reuse in the Tianjin economical developing area is presented briefly. On the basis of feasibility investigation and argumentation the combined continuous flow process of micro-filtration and reverse osmosis was adopted. In this paper the process feature and construction of this project are described, especially the quality of the outlet water and multi-purpose of renovated wastewater reuse. This is the first high capacity advanced wastewater desalination project in this country. It will be very profitable for pollution control, water resource development, also very helpful for the sustainable development in this area.

Improvement of P and N Removal by Two-Stage SBR Process Long Beisheng *et al* (34)

Abstract : Two tandem systems of two-stage SBR process were proposed for P and N removal to improve the single stage SBR. By proper control in operation the common troubles in single SBR such as the sludge aging, nitrate holding up at anaerobic zone, inhibition of nitrification by organic substances and high energy expenses caused by excess aeration time are solved. So the tandem system works stably with high P and N removal. Two schemes are suggested: Model 1 is suitable for wastewater with high BOD/TP ration and for Model 2 not any limitation is requested to BOD/TP ratio.

Study on Three-Section Treatment of Alkaline Pulp Black Liquor by White Rot Fungus- Anaerobic- Aerobic Bacteria..... Zhang Xiaoyu *et al* (38)

Abstract : With high organic load and alkalinity and mass content of non-degradable substances as lignin, pulp black liquor (BL) is badly treatable. The authors use white rot fungus (strain S) to regulate the pH and convert the lignin in BL into forms more easy to degradable. By this way the pH falls down from 8 to 3 and the COD from 10 000 mg/L to 5 000 mg/L, and the bio-treatability of BL was improved a lot. Then with the pH readjusted by white rot fungus (strain C), the BL is put into further treatments of anaerobic and contact oxidation processes. COD removal in range 91.5% to 96.5% have been obtained in case the inlet COD was 10 000 mg/L, at temperature 25~29 and retention time 3 days, 4 hours and 24 hours in sequence of a continuous operation for 20 days. It is observed that the white rot fungus was dominant in the overall process and BL loading, temperature and pH are main factors to influence the treatment.