

活性污泥 2 号模型中进水 COD 组分确定方法研究

郝二成¹ 周 军¹ 赵 颖¹ 甘一萍¹ 王洪臣¹ 郝晓地²

(1 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100022; 2 北京建筑工程学院, 北京 100044)

摘要 污水特性一直是设计、优化和运行污水处理系统的一个重要方面, 尤其是应用数学模型对污水处理厂进行模拟时, 进水 COD 组分的确定非常重要, 但目前国际上没有统一的确定方法。首先对 COD 组分的区分进行了阐述, 并综述了 COD 各组分的确定方法; 详细研究了荷兰废水特性指南中的 COD 组分确定方法, 在该指南基础上根据研究情况总结了一套简单、可行的方法, 该方法适用于模拟实际污水处理厂时确定进水 COD 组分。

关键词 数学模型 COD 组分 挥发性脂肪酸 污水处理厂

Researching on analysis method of COD fractions in ASM2d model

Hao Ercheng¹, Zhou Jun¹, Zhao Ying¹, Gan Yiping¹, Wang Hongchen¹, Hao Xiaodi²

(1. Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100022, China;

2. Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: It is important to examine wastewater characteristics and to determine the fractions of the inflow COD for design, optimisation and operation of wastewater treatment systems. Especially in case when mathematic model is used to simulate the operation of wastewater treatment plant. But there is still no standard method for COD fractions determination home and abroad. This paper analyses the COD fractions and the determination methods. The Experience with guidelines for wastewater characterisation in The Netherlands is researched, and base on it, combined the research we sum up one simple and feasible method. This method is feasible for simulate full-scale WWTPs.

Keywords: Mathematic model; COD fractions; Volatile fatty acid (VFA); WWTPs

0 引言

国际水协(IWA)分别于 1987 年、1995 年和 1999 年推出 Activated Sludge Model No. 1(ASM1)、ASM2 和 ASM2D、ASM3 模型, 大大推动了数学模型的发展及应用。在发达国家应用数学模型从事污水处理工艺开发、设计及优化运行已相当普遍, 而我国在这方面尚处在起步阶段, 发展的空间很大。

我国已建或在建的污水处理厂中 80% 以上采

用活性污泥法, 应用数学模型设计、优化运行和管理污水处理厂是我国水处理技术的必然发展趋势。我们应该重点从几个方面努力, 以逐步缩小我国在模型使用方面与国外的差距。其中, 首要的就是废水组分的进一步细化以及水质参数的确定方法, 因为进水水质测定的准确性直接关系着模拟预测的准确程度。在进水水质参数确定过程中, COD 组分的确定是最重要的, 也是较难确定的, 目前没有统一的标准方法。

1 COD 组分确定方法

1.1 COD 组分

ASM1 在划分进水 COD 组分时, 一个重要的假

国家高技术研究发展(863)计划(2004AA601010); 北京市自然科学基金资助项目(8052011)。

设就是忽略进水中的生物量。根据可生物降解性和溶解性一般将 COD 划分为 4 个组分:易生物降解有机物 S_s 、慢速可降解基质 X_s 、惰性颗粒性有机物质 X_i 和惰性溶解性有机物 S_i 。

ASM2 中对 COD 的划分大体上与 ASM1 模型相同,唯一不同的是将 S_s 进一步细分,分为可溶极易降解有机物(发酵产物) S_A 和可发酵的易生物降解有机物 S_F ,即:

$$\text{COD}_{\text{tot}} = S_A + S_F + S_i + X_i + X_s \quad (1)$$

本研究的目的就是确定 COD 的这 5 个组分。

1.2 COD 组分确定方法综述

1.2.1 S_i 的测定

惰性溶解性有机物 S_i 由各种大小的分子组成,可通过长期的溶解性 COD 试验测定。氧化 20 d 后剩余的溶解性 COD 可认为等同于 S_i 。它也可以从较长固体停留时间的连续性小试或中试试验中测得,在这种情况下,出水中溶解性 COD 的大部分(90%~95%)是惰性的,因此可用来表示 S_i 。还有更为方便的方法是直接测定污水处理厂二沉池出水的可溶性 COD,它的大部分(90%~95%)可看作 S_i 。当然,如果厂内有膜处理工艺(孔径 0.1 μm 左右),出水的 COD 即可代替二沉池出水的可溶性 COD。

另外,可以测定进水水样的可溶性 COD,即 $\text{COD}_{\text{filter}}$,利用式(2)也可间接确定 S_i ,前提是首先确定 S_s 。

$$S_i = \text{COD}_{\text{filter}} - S_s \quad (2)$$

1.2.2 S_A 的测定

可溶极易降解有机物(发酵产物) S_A 主要指挥发性脂肪酸(短链脂肪酸),可用氧(OUR)或硝酸盐(NUR)的呼吸试验来估计,但不十分准确。城市污水中的挥发酸(发酵产物)主要是乙酸,它通常占这部分 COD 的 60%~80%。 S_A 的挥发酸部分也可直接用气相色谱法测得,可按乙酸(盐)考虑。

1.2.3 S_F 的测定

(1) S_s 的测定。易生物降解有机物 S_s 涉及到异养菌的好氧生长、缺氧生长和有机物的水解三个过程,是较难测定的一个组分。因此对它的准确测定是模型正确应用的保证。

关于 S_s 的测定有多种方法,但主要分为以下两

大类:耗氧速率呼吸计量法和物化法。前者为生物试验,耗费时间长,且数据不容易准确;物化法相对比较简单。

(2) S_F 的测定。可发酵的易生物降解有机物 S_F 可用生物法、化学法、物理法或物化法测定,目前认为生物测定是比较可靠的方法,即基于 OUR 或 NUR 的呼吸试验。最可靠的方式是采用与所模拟的污水处理厂相类似的工艺,并用该厂的活性污泥来做试验。如果污水处理厂中第一步氧化是用氧,则用 OUR 的呼吸试验可对该过程的 S_F 给出最好的估计结果。如果反硝化是第一步氧化过程,则用 NUR 的呼吸试验可给出最可靠的结果。

另外,如已知 S_s 并测得挥发性脂肪酸的浓度 S_A ,可通过式(3)确定 S_F 。

$$S_F = S_s - S_A \quad (3)$$

1.2.4 X_s 的测定

慢速可降解基质 X_s 通常由总 COD 减去其他部分获得,也可基于间歇试验或连续性试验来估计,但不很准确。

大量研究结果表明城市污水的极限生化需氧量(BOD_U)约占可生物降解 COD(BCOD)的 88%,即 BCOD 中约有 12%最终合成为生物体,所以 BCOD 与 BOD_U 有如式(4)的关系。

$$X_s + S_s = \text{BCOD} = \text{BOD}_U / 0.88 \quad (4)$$

一般城市生活污水 BOD_5 约为 BOD_U 的 70%,所以通过测定进水的 BOD_5 就可推算出 BOD_U ,从而通过式(4)可确定 X_s 。

1.2.5 X_i 的测定

惰性颗粒性有机物质 X_i 只能基于连续性试验或中试试验测得,通过比较测定的活性污泥产量和预测的污泥产量来获得对 X_i 的最好估计。

通常这一部分都不作单独的测定,而是确定了其他组分后用 COD_{tot} 减去其他组分得到。

2 荷兰废水特性指南中 COD 组分确定方法研究

1995 年荷兰水利研究基金会(STOWA)提出使用标准模拟软件工具的建议,并为操作者制定了相关技术的培训计划,从而推动了活性污泥模型的应用。这引起了对污水特性的标准化指南的迫切需求。因此,STOWA 对不同的方法进行了汇总,并在重现性和实际使用的难易程度上进行了评价。在这

些评价的基础上,荷兰在 1996 年制定并出版了相关的指南作为污水特性参数测定的标准方法。到 2002 年,荷兰已经有了 5 年的模型软件的使用经验,并对大约 100 个污水处理厂的工艺运行进行了模拟。在此期间,参数测定指南在实践经验的基础上也在不断完善。鉴于其采用的物化方法和使用经验,选择该方法进行研究。

2.1 荷兰废水特性指南中 COD 组分确定方法

荷兰废水特性指南对 COD 组分的确定进行了描述。具体过程如下:

(1) 基于污水处理厂出水的惰性可溶 COD 确定 S_I ;

(2) 用进水可溶性 COD 减去 S_I 得 S_S ;

(3) 用 BCOD 减去 S_S 得 X_S ;

(4) 用式(5)确定 X_I , $COD_{inf, tot}$ 为进水总 COD。

$$X_I = COD_{inf, tot} - S_I - S_S - X_S \quad (5)$$

该指南是针对实际污水处理厂运行工艺模拟提出的,至今已应用到 100 多座污水处理厂。由于污水处理厂的模拟与实验室模拟相比灵敏度低,因而该测定方法可以很好地为污水处理厂服务,但对实验室的单独试验模拟往往不可靠。

指南基于物理—化学方法描述可溶性 COD 组分 S_I 和 S_S 。结合 BOD 分析(测定作为时间函数的 BOD)来确定进水 COD 可生物降解组分(S_S 和 X_S)。

由于可生物降解 COD 和惰性 COD 均可以通过过滤膜,因此惰性组分 S_I 必须单独确定,从可溶 COD 中减去 S_I 得到 S_S 。 S_I 可以通过检测污水处理厂出水中的惰性 COD 来获得。

进水中可生物降解 COD(BCOD)是易生物降解可溶性 COD(S_S)和缓慢生物降解颗粒性 COD(X_S)之和。BCOD 组分由 BOD 分析来确定,BOD 被作为时间的函数来测定。选择 BOD 进行分析是因为它在污水处理中是一个被广泛使用的参数。一般测定 BOD,并不代表 COD 总的可生物降解部分。根据污水类型,5 d 后 BCOD 的 50%~90% 被氧化。20 d 后 95%~99% 的 BCOD 被氧化,但 BOD_{20} 的测量不可靠,因此不推荐使用。我们给出了较好的方法,通过 BOD 和时间的函数曲线计算污水总 BOD (BOD_{tot})。图 1 表示城市污水的 BOD 曲线,BOD 是在第 1、2、4、6 和 8 天时测得的。 BOD_{tot} 通过图 1

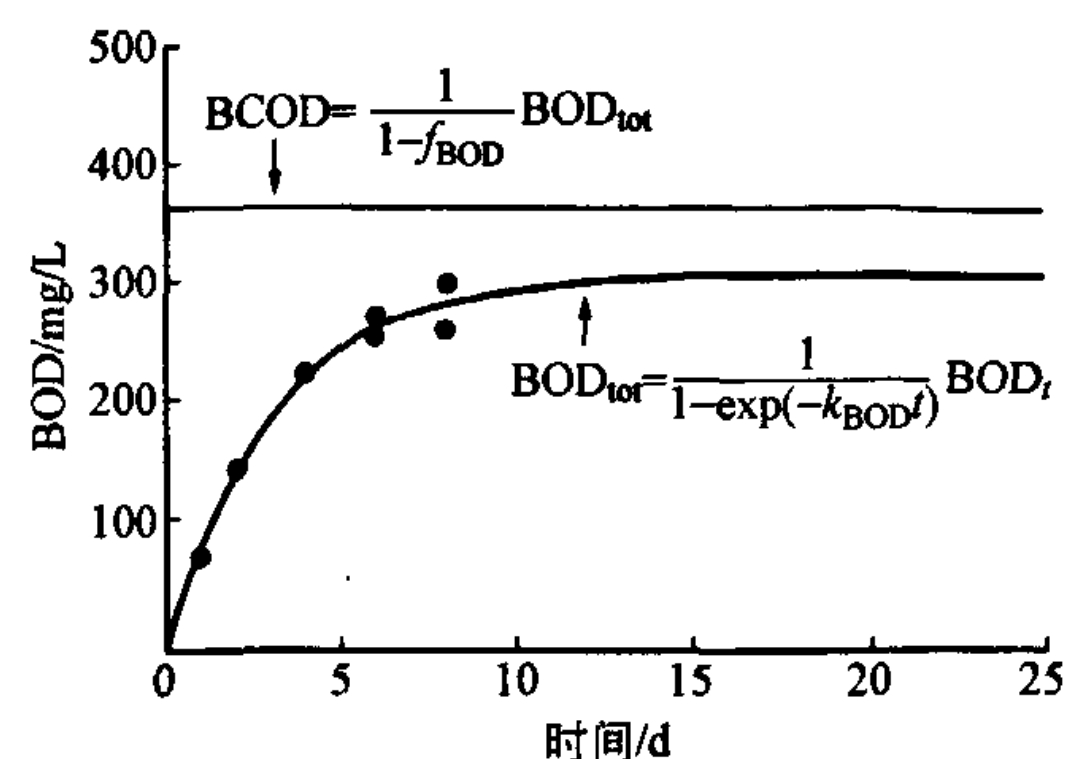


图 1 拟合 BOD 曲线以确定 k_{BOD} 、 BOD_{tot} 和 BCOD
中给的方程计算。BOD 的测定必须用未过滤的样品,用 ATU(丙烯基硫脲)掩蔽硝化作用。

公式中的常数 k_{BOD} 是 BOD 与时间的一级速率常数。对于城市污水,在荷兰选用参数 k_{BOD} 为 $0.15 \sim 0.8 \text{ d}^{-1}$,可以通过测量数据与 BOD 曲线的拟合和 BOD_{tot} 方程来确定。 k_{BOD} 和 BOD_{tot} 值可以用最小方差法来进行线性优化,这种方法可以很容易地在电子数据表中实现。常数 k_{BOD} 依赖于 S_S 和 X_S 的划分,它受到污水管道系统类型和长度、工业废水组分和预处理的影响。对于特定的污水 k_{BOD} 值是一定的,可生物降解 COD 能从 BOD_5 确定, BOD_5 可用常规分析方法测出。

在测量 BOD 时,有一个生物量增长和衰减相互作用阶段,对长时间的 BOD 测量来说,这会导致一部分可生物降解 COD 转变成惰性组分。因此,最初的 BCOD 会比确定的 BOD_{tot} 高,需采用一个纠正系数 f_{BOD} 。 f_{BOD} 可取 $0.15 (0.1 \sim 0.2)$,它和 ASM 中在生物分解时惰性 COD 产生的组分非常一致。

该指南建议应用 $0.1 \mu\text{m}$ 滤膜过滤或者用絮凝方法来测定 SCOD。

2.2 S_A 的测定方法研究

2.2.1 概述

可溶极易降解有机物(发酵产物) S_A 主要指挥发性脂肪酸(短链脂肪酸)。目前,测定挥发性脂肪酸(VFA)的方法主要有蒸馏法、气相色谱法、五点 pH 滴定法(5P-VFA)等。国内应用较多的是蒸馏法和气相色谱法,且大部分是用来测定厌氧消化过程中产生的高浓度的 VFA;在南非和瑞典等国家应用 5P-VFA 法较多。

利用蒸馏法测定 VFA 分析速度慢,步骤繁琐,容易产生误差。因为测定过程需要先将挥发酸蒸馏

出来,蒸馏过程中极易产生暴沸等现象,对测定结果影响很大,而且操作人员的劳动量也很大。蒸馏法多用于较高浓度 VFA 的测定,如测定浓缩池排泥、一级消化池排泥等的 VFA 含量,而对于低浓度 VFA 的测定,该法精确度较差。

气相色谱法是分别测定出各种酸的含量,从而得到总的 VFA 含量。通过气相色谱仪测定 VFA,结果比较精确;但色谱仪价格昂贵,许多实验室不具备该条件;而且色谱仪操作要求的条件非常严格,需要专门的技术人员,因此该方法的普遍使用受到限制。

2.2.2 5P-VFA 法

5P-VFA 法是 Moosbrugger 等人在 1993 年提出的一种快捷简单的用强酸(HCl)滴定 VFA 和碱度的方法,并且将校正 pH 计时残余液体的交叉污染或者 pH 校准误差对测定结果的影响用一个系统 pH 误差来表示。当该系统误差大于 0.2 时,表明 pH 计探针需要重新校正,该水样需要重新滴定。5P-VFA 法的特点是简单、省时、准确,它配有可靠的数据处理程序 TITRA5. EXE(5P-VFA 法数据分析程序)。

利用 5P-VFA 法测定 VFA 的操作步骤为:

(1) 用滤纸过滤水样。

(2) 用移液管取 20 mL 滤出液放入大口杯中,并稀释至 50 mL,搅拌均匀。将多功能电极探头放入杯中,首先记录电导率和总溶解性固体(TDS)。然后,把大口杯放置磁力搅拌器上,搅拌 15 s,记录杯内温度,关闭搅拌器。45 s 后记录最初的 pH_0 和 V_{x0} 值(滴定管中盐酸的起始体积)。

(3) 再次开启磁力搅拌器,用 0.05 MHCl 溶液滴定,直到 $pH=6.7(\pm 0.1)$,30 s 后关闭搅拌器,记录 pH_1 和 HCl 消耗量 V_{x1} 。按此步骤,继续滴定到 $pH=5.9$ 、 5.2 和 $4.3(\pm 0.1)$,依次得到 pH_2 、 V_{x2} , pH_3 、 V_{x3} , pH_4 和 V_{x4} 。

(4) 将滴定所得数据输入计算程序 TITRA5,计算 VFA。

需要注意的是:如果稀释水样初始 pH(pH_0)低于 6.7,则需要加强碱使 pH 达到 $6.7(\pm 0.1)$ 。投加的强碱体积为 V_{x1} 。如果稀释水样的 pH_0 为 $6.7(\pm 0.1)$,则 $pH_0=pH_1$,且 $V_{x1}=0$ 。

利用 5P-VFA 法测定短链脂肪酸(VFA),测

得的数值为以乙酸计的 VFA 含量,根据乙酸的 COD 质量当量,可以得到废水中以 COD 计的 VFA 含量。

2.3 BCOD 确定方法的研究

2.3.1 概述

前文提到有研究表明城市污水的可生物降解 COD 与 BOD 有如式(4)的关系。但也有文献将 BOD_U 直接看作可生物降解 COD。如加拿大海曼迪环境咨询顾问公司开发的 GPS-X 软件的进水特性顾问,就将污水的 BOD_U 看作可生物降解 COD,即:

$$X_S + S_S = BCOD = BOD_U \quad (6)$$

2.3.2 方法比较

对测定 BOD_{20} 与荷兰废水特性指南中的方法确定 BCOD 两种方法进行对比试验,共检测了 9 d 的某污水处理厂生化反应池进水 24 h 混合样,结果见表 1。

表 1 中的 BOD_{tot} 和 k_{BOD} 是利用 SPSS 软件中的非线性回归分析得出的,BCOD 采用图 1 中的公式进行计算,其中 f_{BOD} 取 0.15。从表 1 可以看出,利用荷兰废水特性指南中的方法得到的 BCOD 和直接测得的 BOD_{20} 非常接近(3 月 29 日除外),因此建议采用这两种方法进行计算 BCOD,在特定的条件下,我们可以选择一种合适的方法来确定 BCOD。

表 1 试验 BOD 检测结果

日期	BOD_1 /mg /L	BOD_2 /mg /L	BOD_4 /mg /L	BOD_6 /mg /L	BOD_8 /mg /L	BOD_{tot} /mg /L	k_{BOD}	BCOD /mg /L	BOD_{20} /mg /L	BOD_5 /mg /L	BOD_5/BOD_{20}
0320	94.9	178	277	315	359	390	0.29	459	437	313	0.72
0321	98.9	198	297	339	381	411	0.31	484	452	325	0.72
0322	101	197	265	287	299	308	0.47	362	349	276	0.79
0323	141	248	338	383	417	425	0.41	500	513	361	0.7
0324	107	186	237	276	293	295	0.46	347	338	259	0.77
0328	73.2	130	169	192	203	205	0.46	241	248	180	0.73
0329	113	198	268	311	325	335	0.42	394	494	297	0.6
0330	107	197	254	287	315	316	0.44	372	361	270	0.75
0331	50.7	84.5	118	124	135	135	0.48	159	159	124	0.78

表 1 中列出了该厂进水的 BOD_5/BOD_{20} 值,该比值非常稳定,除了 3 月 29 日外,均在 0.7~0.79。因此,在该季节正常进水水质条件下,生化反应池的进水可以通过测定 BOD_5 来估算 BCOD(BOD_{20})。 k_{BOD} 值除了前两天外,也比较接近,因此同样可以根据 BOD_5 和 k_{BOD} 均值来确定 BCOD。

3 实际污水处理厂模拟结果

在参考相关文献和对荷兰废水特性指南中 COD 组分确定方法的研究基础上,针对实际污水处理厂工艺模拟得出了一套废水 COD 5 个组分的确定方法:

(1) 取污水处理厂二沉池出水,测定 $COD_{eff,mf}$, $COD_{eff,mf}$ 为原水经 $Zn(OH)_2$ 絮凝后上清液 COD,则:

$$S_1 = 0.9 COD_{eff,mf} \quad (7)$$

式(7)只适合 COD 处理效率较高、负荷较低的污水处理厂。如污水处理厂处理效率低,且负荷较高,可采以式(8)计算, BOD_{eff} 为出水 BOD。

$$S_1 = 0.9 COD_{eff,mf} - 1.5 BOD_{eff} \quad (8)$$

如厂内有滤膜(孔径 $0.1 \mu m$ 左右)出水,可直接采用其稳定运行的出水 COD 代替 $COD_{eff,mf}$ 。

(2) 用 5P-VFA 法测定 VFA(以乙酸计),则:

$$S_A = 1.08 VFA \quad (9)$$

有条件的可以用气相色谱法进行验证。

(3) 测反应池进水 $COD_{inf,mf}$, $COD_{inf,mf}$ 为原水经 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤测定的上清液 COD。则:

$$S_F = COD_{inf,mf} - S_A - S_1 \quad (10)$$

(4) 根据试验条件和时间要求,测定 BOD_{20} 或第 1、2、4、6、8 天的 BOD,确定 BCOD,则得:

$$X_S = BCOD - S_S \quad (11)$$

(5) 用式(5)来确定 X_1 。

参考文献

- 郝晓地,甘一萍,周军. 数学模拟技术在污水处理工艺设计、优化、研发中的应用(上). 给水排水,2004,30(5):33~36

- 李茹莹,季民,任智勇,等. 活性污泥数学模型的研究应用进展与问题讨论. 工业用水与废水,2002,33(4):4~6
- 赵振,林卫青. 活性污泥数学模型在污水处理中的研究进展. 上海环境科学,2003,22(8):580~584
- 卢培利,张代钧,刘颖,等. 活性污泥法动力学模型研究进展和展望. 重庆大学学报(自然科学版),2002,25(3):109~114
- 张亚雷,李咏梅. 活性污泥数学模型. 上海:同济大学出版社,2002. 70~72
- Makinia J, Wells S A. A general model of the activated sludge reactor with dispersive flow-I model development and parameter estimation. Wat Res,2000,34(16):3987~3996
- Dulekgurgen E, Doğruel S, Karahan Ö, et al. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. Wat Res, 2006,40(2):273~282
- Roeleveld P J, van Loosdrecht M C M. Experiences with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands. Wat Sci Tech, 2002,45(6):77~87
- Lahav O, Loewenthal R E. Measurement of VFA in anaerobic digestion: The five-point titration method revisited. Water S A. 2000,26(3):389~392
- 周雪飞,顾国维. ASMs 中易生物降解有机物(S_S)的物化测定方法. 给水排水,2003,29(11):23~25
- Mamais D, Jenkins D, Pitt P. A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. Wat Res, 1993,27:195~197

✉ 通讯处:100022 北京朝阳区高碑店村甲 1 号

电话:(010)51352882-108

E-mail:haoercheng@163.com

收稿日期:2007-01-05

修回日期:2007-04-25

《邢台市城市供用水管理暂行办法》正式实施

《邢台市城市供用水管理暂行办法》(以下简称《办法》)规定,严禁在饮用水水源保护区内修建任何可能危害水源水质的设施,严禁设置排污口及其他有碍水源水质的设施。城市供水经营单位和自建供水设施单位应设置水质检测机构,建立、健全水质检测制度,并定期向社会公布检测结果。发生突发性水质污染时,应按规定及时报告市、县人民政府及环保、卫生和水主管部门,启动供水安全应急预案。城市供水工程(包括二次加压设施)的新建、改建、扩建应当按照城市供水发展规划及其年度建设计划进行,并按有关规定办理工程建设审批手续;水源地和水厂的新建、改建、扩建,应按照规定开展水

资源论证、环境影响评价等工作。

《办法》指出,城市公共供水管网建设应与城市建设同步,建成区内城市公共供水管网应当覆盖。城市供水经营单位要保证公共供水达到国家规定的压力标准,应按规定在供水输配水管网上设立供水压力监测点。城市供水经营单位应保持不间断供水。城市供水应逐步推行一户一表、抄表到户、计量收费。新建居民住宅的水表应在户外设置。用户因使用不当造成水表损坏的,应及时通知供水经营单位进行维护或更换,费用由用户承担。水表发生故障未影响用水或者由于用户责任造成无法抄表不能准确计量时,按照前三个月平均用水量计收水费。