

数学模拟技术应用中的污水水质(COD)特征化方法

郝晓地¹, 宋虹苇^{1,2}, 胡沅胜¹, 郝二成³, 周 军³, 甘一萍³,
王洪臣³

(1. 北京建筑工程学院 可持续环境生物技术研发中心, 北京 100044; 2. 内蒙古工业大学
土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 3. 北京城市排水集团有限公司, 北京 100063)

摘 要: 应用数学模拟技术需要了解污水的水质特性, 只有具备详细的污水水质特性参数才能更准确地模拟、预测污水处理工艺的运行效果。采用 TUD 联合模型需将 COD 区分为 S_A 、 S_F 、 S_I 、 X_S 和 X_I 等 5 种组分。对这 5 种组分的测定方法进行了探索, 其中 S_A 可采用五点 pH 值滴定法(5P-VFA)确定, 采用 BOD- t 曲线法可确定缓慢可生物降解有机物(X_S)。最后测得北京某污水处理厂进水 COD 的 5 种组分的质量分数分别为: $S_A = 6.49\%$, $S_F = 36.23\%$, $S_I = 13.04\%$, $X_S = 32.62\%$, $X_I = 11.62\%$ 。

关键词: 数学模型; 污水水质特征; COD 组分; 五点 pH 值滴定法; BOD- t 曲线法
中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2007)13-0007-04

Method of Wastewater Characterization for COD in Application of Mathematical Simulation Technology

HAO Xiao-di¹, SONG Hong-wei^{1,2}, HU Yuan-sheng¹, HAO Er-cheng³,
ZHOU Jun³, GAN Yi-ping³, WANG Hong-chen³

(1. R & D Center for Sustainable Environmental Biotechnology, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. College of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 3. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100063, China)

Abstract: It is necessary to define wastewater characteristics in application of mathematical simulation technology. The detailed wastewater characteristics will result in accurate simulation results. TUD model needs to have five COD components: S_A , S_F , S_I , X_S and X_I . The method to determine the five components was discussed. S_A is determined by 5-point pH titration method, and slowly degradable COD (X_S) is determined by the curve of BOD- t . The mass fractions of five COD components in the influent of a wastewater treatment plant in Beijing are as follows: $S_A = 6.49\%$, $S_F = 36.23\%$, $S_I = 13.04\%$, $X_S = 32.62\%$ and $X_I = 11.62\%$.

Key words: mathematical model; wastewater characteristics; COD components; 5-point pH titration method; BOD- t curve

数学模拟技术在国际上已广泛用于污水生物处 理工艺的设计、运行优化甚至试验定向^[1,2]。目前,

基金项目: 北京市可持续水与废物循环利用技术“学术创新团队”项目(BJE10016200611); 北京市自然科学基金资助项目(8052011); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z320)

有关数学模型的研究与应用在我国大体上仍处于学术认知阶段。这种现状主要源于对国际上现已广泛应用的数学模型中所涉及的各种缺省参数的疑虑,担心这些针对国外污水特征情况确定的参数未必适合中国的污水水质情况。于是,不少人首先将模型应用的注意力集中在了对各种模型参数的确定上。这种认识必然导致工程界对模型应用望而生畏,使本来对模型应用已产生兴趣的工程技术和运行管理人员无形中又形成了敬而远之的现象。事实上,模型所涉及的各种缺省参数在大多数情况下均可移植到我国的污水处理工艺中,因为有关的生化反应动力学参数在理想环境范围内是不应存在国界的。在模型应用时除了要对有机物(COD)作必要的试验区分外,大多数情况下并不需要对所有参数进行试验确定。

笔者利用 TUD 联合模型对北京某大型市政污水处理厂的倒置 A²/O 工艺进行了模拟^[3],参照荷兰对污水中有机物的区分经验^[4],在只对 3 个参数进行修正的情况下便获得了令人满意的模拟效果。这表明,国际上已开发并成功应用于世界各地的数学模型及绝大多数参数完全适合我国的污水处理实际,没有必要对模型参数进行繁杂而无谓的测试工作。

污水水质特征化是模拟污水处理工艺运行的一个重要步骤^[5],只有具备详细的污水水质特性参数才能更准确地模拟和预测污水处理工艺的运行效果。为此,根据污水中 COD 的溶解性与非溶解性及可降解与不可降解等特性,TUD 联合模型将其细分为 5 种组分:①溶解性、易挥发有机酸(S_A);②溶解性、可发酵、易生物降解有机物(S_F);③溶解性、惰性有机物(S_I);④颗粒状、缓慢降解有机物(X_S);⑤颗粒状、惰性有机物(X_I)。在此基础上探索了这 5 种组分的测定方法,以期推动数学模拟技术在我国的应用。

1 污水水质特征化分析方法

1.1 溶解性有机物的确定方法

进水中的溶解性有机物(S)包含溶解性、易生物降解有机物(S_S)和溶解性、惰性有机物(S_I)。其中 S_S 又分为 S_A 和 S_F ,它们的含量对生物除磷影响很大。

随着数学模型的广泛应用,出现了多种测定 S_S 的方法。根据不同的理论,可大致分为基于污水生

物降解特性的呼吸(OUR)计量法和基于物质分子大小的物理化学法^[6]。

OUR 计量法和物理化学法均可实现对 S_S 的准确测定,但这两种方法在具体操作程序上的复杂程度不一样。OUR 计量法是生物化学方法,操作过程不仅耗时而且繁杂,物理化学法相对来说简单易行。采用这两种方法测定同一水样, S_S 的校正系数均可达到 0.965 左右^[7]。目前,物理化学法已经被成功地用于强化生物除磷(EBPR)系统中溶解性 COD 的测定,且成为《荷兰污水特性描述指南》中的标准方法^[4]。

物理化学法的基本原理是:假设进水中的可溶性 COD(S)包含易生物降解 COD(S_S)和不可生物降解 COD(S_I),根据 S_S 可直接通过细胞膜的特点,在 pH 值为 10.5 的条件下加入絮凝剂 $Zn(OH)_2$,将不溶性和胶体状的 COD(X_S)絮凝沉淀后过滤(采用 0.45 μm 滤膜),则过滤液中所含的 COD 即为全部的溶解性有机物($S_S + S_I$)。

1.1.1 S_I 的确定

Ekama 认为^[8],经过 SRT > 3 d 的活性污泥系统处理后,其出水中的溶解性 COD 即为 S_I 。《荷兰污水特性描述指南》中提出了 S_I 的确定方法^[4]。

对于低负荷污水处理厂:

$$S_I = 0.9 \text{COD}_{\text{eff},\text{sol}} \quad (1)$$

对于高负荷污水处理厂:

$$S_I = 0.9 \text{COD}_{\text{eff},\text{sol}} - 1.5 \text{BOD}_{5,\text{eff}} \quad (2)$$

式中 $\text{COD}_{\text{eff},\text{sol}}$ ——出水中溶解性 COD 的含量

$\text{BOD}_{5,\text{eff}}$ ——出水中的 BOD_5 含量

确定出 S_I 后,可由下式计算得到 S_S :

$$S_S = S - S_I \quad (3)$$

1.1.2 S_A 的确定

城市污水的发酵产物主要是乙酸,它通常占发酵产物的 60% ~ 80%。本研究采用瑞典人发明的五点 pH 值滴定法(5P-VFA 法)确定 S_A ,其特点是简单、省时、准确^[9],并配有可靠的数据处理程序(TITRA5.EXE)。

1.1.3 S_F 的确定

在确定出 S_S 及 S_A 后,即可求得 S_F :

$$S_F = S_S - S_A \quad (4)$$

1.2 颗粒状有机物的确定方法

1.2.1 X_S 的确定

进水中的可生物降解 COD(BCOD)是可溶性、

易生物降解 COD(S_s)与颗粒状、缓慢可生物降解 COD(X_s)之和。依据《荷兰污水特性描述指南》,研究中采用生物化学需氧量法确定 BCOD,将 BOD 作为时间(t)的函数进行在线监测 10~20 d。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,很容易实现。

一般来说,BOD₅并不代表 COD 中完全可生物降解的有机物部分,即 BCOD 或总生物化学需氧量(BOD_{tot}),只能表示 BOD_{tot}的 50%~90%。虽然 BOD₂₀可以代表 BOD_{tot}的 95%~99%,但 BOD₂₀的测定不可靠,因此并不推荐使用。

本研究采用 BOD- t 曲线法确定 BCOD。首先,根据试验得到 BOD 对时间(t)的函数曲线,然后对其进行非线性拟合,得:

$$\text{BOD}_{\text{tot}} = \text{BOD}_t / (1 - e^{-k_{\text{BOD}} \cdot t}) \quad (5)$$

式中 k_{BOD} ——一级反应速率常数, d^{-1}

确定了 BOD_{tot}后即可求出 BCOD 和 X_s :

$$\text{BCOD} = \text{BOD}_{\text{tot}} / (1 - f_{\text{BOD}}) \quad (6)$$

$$X_s = \text{BCOD} - S_s \quad (7)$$

式中 f_{BOD} ——修正系数

对于城市污水,在荷兰选用 $k_{\text{BOD}} = 0.15 \sim 0.8 \text{ d}^{-1}$,它在拟合 BOD 曲线确定 BOD_{tot}时可被同时确定。 k_{BOD} 取决于 S_s 和 X_s 的比例,与 $S_s / (S_s + X_s)$ 呈线性关系, S_s 越多则 k_{BOD} 值越大。对于特定的污水, k_{BOD} 值一般是固定的,所以在确定后的一段时间内可以直接使用,即只要利用常规分析的 BOD₅,通过计算便可得到 BCOD,而不需再进行 10~20 d 的 BOD 监测。

$$\text{BOD}_{\text{tot}} = \text{BOD}_5 / (1 - e^{-5k_{\text{BOD}}}) \quad (8)$$

在测定 BOD 的过程中,由合成代谢(消耗 2/3 的 BCOD)产生的新细胞会发生内源呼吸,从而使部分($0.2 \times 2/3$)BCOD 转变成惰性组分,导致通过测定、计算得到的 BOD_{tot} 值比实际最初的 BCOD 值低,因此需使用一个修正系数 f_{BOD} (0.1~0.2)^[4],本研究采用 0.15 的建议值。

1.2.2 X_i 的确定

在确定了 S_A 、 S_F 、 S_i 、 X_s 后,可由下式得到 X_i :

$$X_i = \text{COD}_{\text{inf,tot}} - \text{BCOD} - S_i \quad (9)$$

2 污水水质特征化试验

为实现对北京某大型市政污水处理厂的精确模拟,采集该厂 2005 年 4 月 11 日—6 月 3 日的进、出水水质数据,并按照上述 COD 组分测定方法进行了

污水水质特征化试验。

2.1 试验设计

① 取适量初沉池和二沉池出水,分别经过 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮凝、0.45 μm 滤膜过滤(试验中发现,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)后,取滤后液测定其中的溶解性 COD($\text{COD}_{\text{eff,sol}}$)。二沉池出水的 $\text{COD}_{\text{eff,sol}}$ 值乘以 0.9 即为 S_i ;用初沉池出水的 $\text{COD}_{\text{inf,sol}}$ 减去 S_i ,即得模型进水的 S_s 。

② 取初沉池出水,用五点 pH 值滴定法测定 S_A 。对数据采用 TITRA5. EXE 进行处理,经计算得到 S_A (见表 1),并由此得到 $S_F = S_s - S_A$ 。

表 1 S_A 的测定、计算结果

Tab. 1 Measured and calculated results of S_A

	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$								
序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S_A	10.4	13.4	14.0	10.3	0	13.8	21.2	11.2	9.3
序号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
S_A	7.5	33.6	18.5	2.7	22.7	14.6	6.3	27.2	25.4

③ 取初沉池出水,加硝化抑制剂丙烯基硫脲后,利用 BOD 分析仪在线测定 BOD,得到 BOD 随时间的变化曲线(持续 10 d 左右);利用 SPSS 数据统计软件进行非线性拟合(见图 1),得到 BOD_{tot} 和 k_{BOD} ,在此基础上计算得到 BCOD,即 S_s 与 X_s 之和;由 $\text{BCOD} - S_s$ 得到 X_s 。

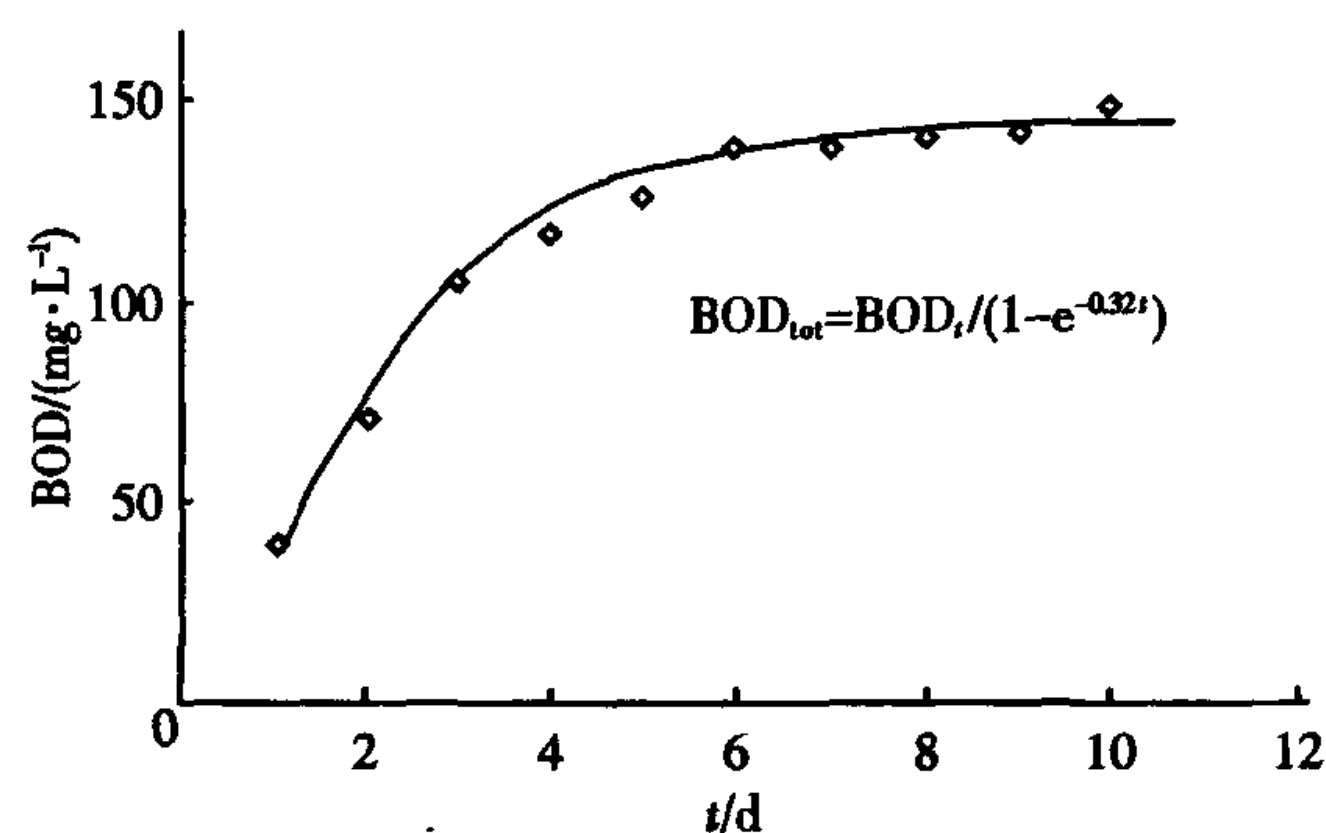


图 1 BOD- t 曲线的非线性拟合

Fig. 1 Non-linear fitting for BOD- t curve

④ 取初沉池出水测定总 COD($\text{COD}_{\text{inf,tot}}$),则 $X_i = \text{COD}_{\text{inf,tot}} - \text{BCOD} - S_i$ 。

2.2 试验结果

表 2 为五点 pH 值滴定试验和 BOD- t 监测试验的测定及计算数据,由此得到 COD 各组分的结果(见表 3)。

表2 试验测定及计算数据

Tab. 2 Measured and calculated data

项目	COD _{eff, sol} / (mg · L ⁻¹)	COD _{inf, sol} / (mg · L ⁻¹)	BOD _{tot} / (mg · L ⁻¹)	BCOD / (mg · L ⁻¹)	COD _{inf, tot} / (mg · L ⁻¹)	k _{BOD} / d ⁻¹
平均值	32.08	125.06	143.62	168.97	224.28	0.32
标准差	4.07	20.64	24.10	28.35	31.21	0.06

表3 COD组分分析结果

Tab. 3 Results of COD components mg · L⁻¹

项目	S _I	S _S	S _A	S _F	X _S	X _I
平均值	29.24	95.82	14.56	81.26	73.16	26.07
标准差	3.55	20.51	8.79	17.65	8.65	6.53

从表2可知, $BOD_{tot}/COD_{tot} \approx 0.64$, $BCOD/COD_{tot} \approx 0.75$,在不要求精确测定的情况下,可利用此关系式进行估算;确定 k_{BOD} 值的范围为 $0.18 \sim 0.37 \text{ d}^{-1}$,符合《荷兰污水特性描述指南》的建议值。

为使组分分析结果更具普遍意义和利用价值,需进一步求出各组分占COD的百分比(质量分数)。经计算,得: $S_A = 6.49\%$, $S_F = 36.23\%$, $S_I = 13.04\%$, $X_S = 32.62\%$, $X_I = 11.62\%$ 。

3 结论

污水水质特征化试验是数学模拟技术应用过程中最重要的一个环节。结合《荷兰污水特性描述指南》中的方法,提出了一套进行污水水质特征化试验的步骤:①根据污水厂出水中的溶解性COD及污水厂负荷确定 S_I ;②采用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤确定溶解性COD,减去 S_I 即得模型进水的 S_S ;③采用5P-VFA法确定 S_A ,以 S_S 减去 S_A 即得模型进水的 S_F ;④采用BOD-t曲线法确定BCOD,以BCOD减去 S_S 即得模型进水的 X_S ;⑤最后由 $X_I = COD_{inf, tot} - BCOD - S_I$ 计算确定 X_I 。

实践证明这套污水水质特征化方法简单、有效,可进一步推广。结合实测数据,得到了北京某大型市政污水处理厂进水COD各组分的质量分数,分别为: $S_A = 6.49\%$, $S_F = 36.23\%$, $S_I = 13.04\%$, $X_S = 32.62\%$, $X_I = 11.62\%$ 。

参考文献:

- [1] 郝晓地,甘一萍,周军,等. 数学模拟技术在污水处理工艺设计、优化、研发中的应用(上)[J]. 给水排水, 2004,30(5):33-36.
- [2] 郝晓地,甘一萍,周军,等. 数学模拟技术在污水处理工艺设计、优化、研发中的应用(下)[J]. 给水排水, 2004,30(6):16-18.
- [3] 郝晓地,宋虹苇,胡沅胜,等. 采用TUD联合模型模拟倒置A²/O工艺的运行工况[J]. 中国给水排水, 2007,23(5):1-4.
- [4] Roozeveld P J, van Loosdrecht M C M. Experiences with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands[J]. Water Sci Technol, 2002,45(6):77-87.
- [5] Kujawa-Roeleveld K. Estimation of Denitrification Potential with Respiration Based Techniques [D]. Wageningen, the Netherlands: Wageningen University, 2000.
- [6] Kappeler J, Gujer W. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling [J]. Water Sci Technol, 1992,25(6):125-139.
- [7] Ekama G A, Marais G V R. Theory Design and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes [M]. Pretoria, South Africa: WRC, 1984.
- [8] Ekama G A, Dold P L, Marais G V R. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of Heterotrophs in activated sludge systems [J]. Water Sci Technol, 1985,18(6):91-114.
- [9] Lahav O, Loewenthal R E. Measurement of VFA in anaerobic digestion: The five-point titration method revised [J]. Water SA, 2000,26(3):389-392.

作者简介:郝晓地(1960-),男,山西柳林人,博士,教授,研究方向为污水脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术及可持续环境生物技术。

电话:(010)80604512

E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期:2007-01-11

依法治水,科学管水,强化节水