

混合呼吸仪同时表征废水 RBCOD 和 SBCOD 组分

张代钧^{1,2}, 艾海男¹, 卢培利^{1,2}, 龙腾锐³

(1. 重庆大学环境科学系, 重庆 400030; 2. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030; 3. 重庆大学三峡库区环境与生态教育部重点试验室, 重庆 400030)

摘要: 利用自行开发的混合呼吸仪, 对来自重庆某城市污水处理厂进水和活性污泥混合液进行了呼吸速率测量, 得到包含 RBCOD 和 SBCOD 降解过程 OUR 和内源呼吸过程 OUR 的全呼吸速率曲线。根据所得 OUR 曲线所表现出的两阶段性特点, 以水解模型解析 SBCOD 的 OUR 曲线, 结合 Mann-Kendall 趋势检验法解析内源 OUR, 提出一种呼吸速率测量法同时表征废水中 RBCOD 和 SBCOD 的新方法。与传统的 OUR 台阶法相比, 该方法减少了人为误差, 能够提高废水 COD 组分表征的准确性。

关键词: 废水; COD 划分; 呼吸速率测量; RBCOD; SBCOD

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)08-2293-04

Simultaneous Characterization of RBCOD and SBCOD in Wastewater by Hybrid Respirometer

ZHANG Dai-jun^{1,2}, AI Hai-nan¹, LU Pei-li^{1,2}, LONG Teng-rui³

(1. Department of Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Key Laboratory of Southwest China Resources' Exploitation & Environmental Disaster Control Engineering, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 3. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Respirometry was made using wastewater and activated sludge from a WWTP of Chongqing through self-developed hybrid respirometer. And complete oxygen uptake rate (OUR) curves containing OUR of biodegradation process of RBCOD and SBCOD and endogenous process were obtained. A new method based on respirometry was proposed to characterize RBCOD and SBCOD in wastewater simultaneously, in which hydrolysis model was selected to analyze OUR curves of SBCOD according to the two-phases nature of exogenous OUR and trend-test method for endogenous OUR. Compared with the traditional OUR-stages method, the new method reduces the man-made error and improves the accuracy of wastewater COD fractions characterization.

Key words: wastewater; COD fractionation; respirometry; RBCOD; SBCOD

废水有机污染物是由各种理化性质不同的物质组成的复杂体系, 不同的组成对废水生物处理系统的动态特性有着不同的影响。只有针对废水水质特性的设计和制定的运行控制策略才能确保生物处理系统的稳定、高效运行, 特别是对于 N 和 P 的去除。然而, 传统的 COD 是集总性指标, 无法反映水质组成的差异, 必须对其进一步划分。当前, 比较公认的是国际水协系列活性污泥模型 (activated sludge models, ASMs) 对废水 COD 组分的划分^[1~4]。这些组分的定量表征也成为 ASMs 应用的必要前提。其中, 快速易生物降解 COD 组分 (RBCOD) 和慢速可生物降解 COD 组分 (SBCOD) 是 ASMs 中最重要的 2 种组分, 直接与微生物增殖、氧利用动态特性以及营养物的去除有关。因此, 这 2 种组分的准确表征对于 ASMs 的理论研究和应用具有十分重要的价值。

RBCOD 和 SBCOD 生物降解速率上的差异能够在氧利用速率 (oxygen uptake rate, OUR) 这一指标上体现。因此, 理论上, 呼吸速率测量方法能够同时表

征废水中的这 2 种组分。但是, 由于 SBCOD 的呼吸速率测量耗时较长以及呼吸速率测量技术和仪器的限制, 现有的呼吸速率测量方法主要用于废水中 RBCOD 的表征, 并且, 在通过 OUR 曲线判定 RBCOD 降解终点时, 采用人为判断的方法^[5,6]。尽管有研究通过优化试验条件来获得分段明显的 OUR 曲线^[7,8], 以便于判断 RBCOD 降解终点, 但仍不能解决该方法存在的主观性问题。本研究利用自行研制开发的混合呼吸仪对废水进行全呼吸速率测量, 获得包含 RBCOD 降解、SBCOD 降解以及内源呼吸的全 OUR 曲线。根据获得的 OUR 曲线, 利用适当的数学方法和数学模型进行曲线的解析, 提出一种呼吸速率测量同时表征废水 RBCOD 和 SBCOD 的方法。

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2008-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50578166)

作者简介: 张代钧 (1963~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为废水处理理论与技术、环境生物技术, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

呼吸速率测量试验在本实验室自行开发的混合呼吸速率测量仪中进行^[9],废水来源于重庆市某城市污水处理厂隔栅井出水,污泥来源于该污水处理厂曝气池出口混合液. 20 g L⁻¹的 ATU 用于抑制可能存在的硝化反应, 2 mol L⁻¹的 HCl 和 NaOH 用于调节水样 pH 值.

研究表明,初始基质浓度与微生物浓度比值为 0.2~0.6 时, OUR 曲线会出现十分显著的分段平台^[10]. 为便于与传统方法比较,本研究亦将该比值控制在这一范围. 呼吸速率测量试验之前,先将污泥浓缩、洗涤,放入混合呼吸仪中空曝,然后取原污水 2 500 mL,注入混合呼吸仪并定容至 5 000 mL. 采用磁力搅拌将污水与污泥充分混合. 调节 pH 为 7.8 ± 0.2,投加 ATU 贮备液至 20 mg L⁻¹,温度控制在 25 °C 整个呼吸速率测量试验约耗时 350 min 左右.

1.2 方法描述

从基质投加至消耗完毕重新进入内源呼吸的完整 OUR 曲线如图 1 所示,包含 3 个阶段: I 段为 RBCOD、SBCOD 降解的外源 OUR (OUR_{ex}) 与内源 OUR (OUR_{en}) 的叠加; II 段为仅包含 SBCOD 降解的 OUR_{ex} 与 OUR_{en} 的叠加; III 段为外源基质消耗完毕,仅有 OUR_{en}.

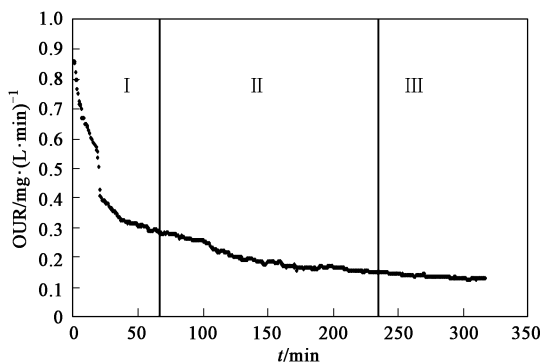


图 1 1 个废水水样的完整呼吸速率曲线

Fig. 1 A complete OUR profile of one of wastewater samples

1.2.1 从全 OUR 曲线中剔除内源 OUR_{en}

在 ASM1 中,由于当时计算条件的限制,引入了一个单独的衰减过程(死亡再生)来概括所有环境条件下的所有衰减过程. 随着计算科学的发展,在随后的 ASM_s 中引入了内源呼吸这个可以更真实反映死亡分解的过程,其中,好氧内源呼吸描述了与生长无

关的所有形式的生物体损失与能量需要. 根据 ASM3 的假设,在好氧过程中,微生物一直在以近似恒定的速率进行着内源呼吸.

假设在 t_{en} 时刻基质消耗完毕,其后的氧气利用仅缘于微生物内源呼吸. 采用 Mann- Kendall 趋势检验法^[11,12]对所得 OUR 曲线进行趋势分析,从全 OUR 曲线中剔除内源 OUR_{en}. 与参数统计检验法相比, Mann- Kendall 非参数检验法更适用于非正态分布、不完整或存在突变、异常值的序列. 不同时刻 OUR 序列 {OUR₁, OUR₂, ..., OUR_n} 的趋势检验统计量见式(1).

当 n 大于 10 时,统计量 Z_{MK} 收敛于标准正态分布. 原假设该序列无趋势,采用双边趋势检验法.

$$Z_{MK} = \begin{cases} (S - 1) / \sqrt{n(n+1)(2n+5)/18} & S > 0 \\ 0 & S = 0 \\ (S + 1) / \sqrt{n(n+1)(2n+5)/18} & S < 0 \end{cases} \quad (1)$$

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(\text{OUR}_j - \text{OUR}_i) \quad (2)$$

$$\text{sgn}(\theta) = \begin{cases} 1 & \theta > 0 \\ 0 & \theta = 0 \\ -1 & \theta < 0 \end{cases} \quad (3)$$

在给定显著性水平 α 下,拒绝域为 $\{|Z_{MK}| > U_{1-\alpha/2}\}$. 当 $|Z_{MK}| > U_{1-\alpha/2}$ 时,则拒绝原假设,即有明显的变化趋势;当 $|Z_{MK}| < U_{1-\alpha/2}$ 时,接受原假设,即变化趋势不显著. 从所得 OUR 曲线的终点开始向初始时刻方向以 0.5 min 为一个时间步长,利用上述方法可得到无明显变化趋势的内源呼吸速率序列,从而得到内源呼吸的平均耗氧速率,进而从全 OUR 曲线中剔除 OUR_{en}.

1.2.2 原废水中 SBCOD 初始浓度 $X_S(0)$ 的解析

全 OUR 曲线剔除 OUR_{en} 后获得 RBCOD 和 SBCOD 降解的外源 OUR. 当 RBCOD 降解完毕后, OUR_{ex} 仅由 SBCOD 降解产生. 一般认为, SBCOD 的降解是通过水解生成 RBCOD 来实现的. 由于 RBCOD 降解速率远远大于 SBCOD 的水解速率,因此,在 SBCOD 降解过程中,水解速率是唯一限制步骤^[13]. 其方程为:

$$\frac{dX_S}{dt} = -k_h \frac{X_S(t)/X_H}{X_S(t)/X_H + K_X} \times X_H \quad (4)$$

OUR 与基质之间的计量关系为:

$$\text{OUR}(t) = -\frac{dS_S}{dt} (1 - Y_H) \quad (5)$$

$$\text{OUR}(t) = - \frac{k_h \cdot X_H(1 - Y_H) \cdot X_S(t)}{X_S(t) + K_X \cdot X_H} \tag{6}$$

令: $A = (1 - Y_H) k_h X_H, B = K_X X_H$

则:
$$\text{OUR}(t) = \frac{A \times X_S(t)}{B + X_S(t)} \tag{7}$$

式中, k_h 为最大比水解速率(慢速可生物降解 COD/细胞 COD ×时间), g/(g ·d); X_H 为异养菌浓度(以 COD 计), mg/L; K_X 为慢速可生物降解底物水解的半饱和系数(慢速可生物降解 COD/细胞 COD), g/g; Y_H 为异养菌产率系数(细胞 COD/氧化 COD), g/g.

式(7)建立了 SBCOD 浓度 $X_S(t)$ 与对应的 OUR (t) 的关系. 定义 SBCOD 降解的某一个 OUR 序列的起点时刻为 t_s , 终点时刻为 t_e , 利用式(8)拟合该 OUR 序列可确定水解参数 A 、 B 和起点时刻的 SBCOD 浓度[$X_S(t_s)$], 其中 Y_H 由试验获得^[7].

对于上述的实际 OUR_{ex} , 由于无法确定 RBCOD 降解完毕的时刻, 因此, 起初不能选择对整个 II 段进行拟合. 首先从 OUR_{ex} 的终点时刻 t_e 向前取一段 OUR 序列(可以确保只有 SBCOD 降解)进行拟合. 根据预先设定的拟合误差(本文为 $e \leq 3\%$) 确定是否进一步延长拟合的 OUR 序列长度(即 t_s 是否继续向前推进)以尽可能利用更多的测量数据. 当延伸至包含 RBCOD 降解产生的 OUR 时, OUR_{ex} 曲线将不再符合水解规律, 导致拟合失真, 则选择失真前一个符合拟合误差的 OUR 序列作为仅有 SBCOD 降解的 OUR 曲线. 利用此时的 $X_S(t_s)$, 根据方程(9)可计算出 $0 \sim t_s$ 段任意时刻的 SBCOD 浓度, 也就能得到废水中 SBCOD 的初始浓度 $X_S(0)$. 由得到的 $X_S(t)$ 可以反算 $0 \sim t_s$ 段内由于 SBCOD 降解产生的 OUR 响应, 从而分离出 SBCOD 和 RBCOD 的 OUR 曲线.

$$\text{OUR}(t) = \frac{A \times [(1 - Y_H) X_S(t_s) - \int \text{OUR}(t) dt]}{(1 - Y_H) B + [(1 - Y_H) X_S(t_s) - \int \text{OUR}(t) dt]} \tag{8}$$

$$X_S(t_{s-1}) = X_S(t_s) + \frac{dX_S(t_s)}{dt} \times \Delta t \tag{9}$$

1.2.3 原废水中 RBCOD 初始浓度 $S_S(0)$ 的确定

由 OUR 与污染物浓度之间的计量关系可得到废水中 RBCOD 的初始浓度 $S_S(0)$:

$$X_S(0) + S_S(0) = - \frac{\int_0^{t_m} \text{OUR}_{\text{ex}}(t) dt}{1 - Y_H} \tag{10}$$

$$S_S(0) = \frac{\int_0^{t_m} \text{OUR}_{\text{ex}}(t) dt}{1 - Y_H} - X_S(0) \tag{11}$$

2 结果与分析

利用同一个污水处理厂连续 4 d 的水样和污泥进行了呼吸速率测量, 根据得到的 OUR 曲线, 分别用传统的 OUR 台阶法与本文提出的方法确定原废水中的 SBCOD 与 RBCOD 浓度. 所谓 OUR 台阶法, 是通过观察 OUR 曲线的形态, 人为判断 RBCOD 降解曲线的终点, 以该点的 OUR 值作为 SBCOD 降解呼吸速率的最大值平推至初始时刻, 继而求得 SBCOD 的初始含量^[14,15]. 其中一个水样的 OUR 曲线及 2 种方法应用的解析图分别见图 1 和图 2. 2 种方法得到的 4 个水样中 RBCOD 和 SBCOD 的初始浓度见表 1.

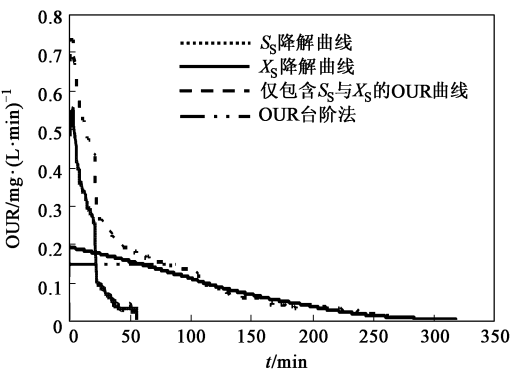


图2 2种方法得到的 OUR 曲线的解析结果
Fig.2 Analytical result of OUR curve obtained through the two methods

表1 2种方法得到的废水中 RBCOD 和 SBCOD 浓度/mg L⁻¹

方法	水样							
	1		2		3		4	
	RBCOD	SBCOD	RBCOD	SBCOD	RBCOD	SBCOD	RBCOD	SBCOD
OUR 台阶法	73.07	120.57	106.53	129.49	87.16	98.16	82.43	145.48
本研究	63.92	129.72	87.65	148.37	77.04	108.28	62.57	165.34

由于人为判定 SBCOD 降解产生的 OUR 台阶并将其向前平推,得到的在 RBCOD 降解的同时 SBCOD 降解产生的 OUR 曲线面积明显低于本文方法解析得到的 SBCOD 降解产生的 OUR 曲线面积,因此,本方法得到的废水中初始 SBCOD 浓度 $X_s(0)$ 高于 OUR 台阶法所得结果,对应的 RBCOD 初始浓度 $S_s(0)$ 低于 OUR 台阶法。

3 讨论

好氧呼吸速率是废水中好氧微生物降解污染物时所表现的氧利用特性,与废水和污泥紧密相关,其中一个不同都会得到不同的 OUR 特性,因此具有客观性和相对性。利用 OUR 法表征废水速率测量,也要根据实际的 OUR 曲线特性选用正确的解析模型^[16]。OUR 台阶法假设初期 SBCOD 水解产生的 RBCOD 能使基质处于饱和状态,也有研究假设该过程符合一级动力学方程而采用线性方程来描述。实际的呼吸速率测量结果表明,这些假设均很难成立。SBCOD 水解是个复杂过程,甚至还存在速率上的差异^[5]。因此,以往确定 RBCOD 降解终点和初期 SBCOD 降解产生的 OUR 的方法存在明显主观性和误差。在 ASMs 中,水解被描述为类似 Monod 的表面反应过程。本研究正是利用该方程对 SBCOD 降解的 OUR 曲线进行拟合,得到初始浓度,进而获得 RBCOD 的初始浓度,与 ASMs 的定义相一致,且不存在以往的主观判断过程。

本研究方法所得到的废水中 SBCOD 浓度高于 OUR 台阶法,这是由于后者认为在 RBCOD 降解过程中,SBCOD 的水解一直保持在一个恒定的 OUR 值,直到 RBCOD 降解完毕,从而低估了这一过程的 SBCOD 降解的 OUR,也就低估了对应的耗氧量。由于 SBCOD 和 RBCOD 之和是相同的,因此本研究方法得到的 RBCOD 浓度低于 OUR 台阶法。就废水组分而言,根据本研究所用水样中总 COD 中 RBCOD 约为 8.2%~10.3%,SBCOD 约为 26.8%~39.5%,低于国际水协给出的典型值^[1~4],这主要是由于本研究所取水样的污水处理厂所在城市为典型的山地形态,地势起伏大,污水厂建在低洼地带,污水通过自流进入污水处理厂。因此,污水管道处于未充满状态,污水输送过程中存在跌水管段,对管道中的污水起到了曝气作用,使得好氧微生物生理活动活跃,对 COD 产生了明显的降解作用。另外,部分文献报道的 SBCOD 中包含微生物细胞 COD 也是造成差异的原因。

4 结论

根据污水呼吸速率测量试验所得 OUR 曲线所表现出的两阶段性特点,以活性污泥模型理论为基础,结合 Mann-Kendall 趋势检验法,提出了一种利用呼吸速率测量法同时表征废水中快速易生物降解 COD 组分 (RBCOD) 和慢速可生物降解 COD 组分 (SBCOD) 的新方法。结果表明,这一方法减少了人为误差,能够提高废水 COD 组分表征的准确性。

参考文献:

- [1] Henze M, Gady C P L Jr, Gujer W, et al. Activated sludge model No. 1 [R]. London: IAWPRC, 1987.
- [2] Gujer W, Henze M, Mino T, et al. The activated sludge model No. 2: Biological phosphorus removal [J]. Water Sci Technol, 1995, 31 (2): 1-11.
- [3] Henze M, Gujer W, Mino T, et al. Activated sludge model No. 2d, ASM2D [J]. Water Sci Technol, 1999, 39 (1): 165-182.
- [4] Gujer W, Henze M, Mino T, et al. Activated sludge model No. 3 [J]. Water Sci Technol, 1999, 39 (1): 182-192.
- [5] Lagarde F, Tusseau-Vuillemin M H, Lessard P, et al. Variability estimation of urban wastewater biodegradable fractions by respirometry [J]. Water Res, 2005, 39 (19): 4768-4778.
- [6] 郝晓地, 宋虹苇, 胡沅胜, 等. 数学模拟技术应用中的污水水质 (COD) 特征化方法 [J]. 中国给水排水, 2007, 23 (13): 7-10.
- [7] 卢培利. 混合呼吸测量仪研制与活性污泥模型进水 COD 组分表征研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2006. 108-102.
- [8] Mathieu S, Etienne P. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various S0/X0 ratios [J]. Water Res, 2000, 34 (4): 1233-1246.
- [9] 卢培利, 张代钧, 张欣, 等. 自动混合呼吸测量仪的开发与验证 [J]. 环境工程学报, 2007, 1 (5): 118-123.
- [10] Cokgor E U, Sozen S, Orhon D, et al. Respirometric analysis of activated sludge behaviour. I. Assessment of readily biodegradable substrate [J]. Water Sci Technol, 1998, 32 (2): 461-475.
- [11] 杨帆, 王志坚, 姜渊胜. 时间序列分析方法的一种改进 [J]. 计算机技术与发展, 2006, 16 (5): 82-84.
- [12] 胡国华, 唐忠旺, 肖翔群. 季节性 Kendall 检验及其在三门峡水库水质趋势分析中的应用 [J]. 地理与地理信息科学, 2004, 20 (3): 86-88.
- [13] Rachel D, Eberhard M. The influence of particle size on microbial hydrolysis of protein particles in activated sludge [J]. Water Res, 2006, 40: 2064-2074.
- [14] Witteborg A, Van D L A, Hamming R. Takacs Respirometry for determination of the influent SS concentration [J]. Water Sci Technol, 1996, 33: 311-323.
- [15] Spanjer H, Olsson G, Klapwijk A. Determining influent short-term biochemical oxygen demand and respiration rate in an aeration tank by using respirometry and estimation [J]. Water Res, 1994, 28: 1571-1583.
- [16] Orhon D, Insel G, Karahan O. Respirometric assessment of biodegradation characteristics of the scientific pitfalls of waste-waters [J]. Water Sci Technol, 2007, 55 (10): 1-9.