

基于批式呼吸计量法的溶解性 COD 组分划分

周振¹, 吴志超^{1*}, 王志伟¹, 花虹², 唐书娟¹, 顾国维¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学数学系, 上海 200092)

摘要: 利用批式好氧呼吸计量法结合溶解性慢速水解 COD(S_H) 水解动力学拟合提出了溶解性 COD(SCOD) 的组分划分方案. 上海 2 个污水处理厂进水的 SCOD 组分划分结果表明, A 厂沉砂池出水(典型生活污水)的 SCOD 中含有 43.5%~58.6% S_H 、21.8%~35.2% 易生物降解 COD(S_S) 和 15.4%~30.9% 溶解性惰性 COD(S_I); B 厂沉砂池出水(长距离输送的合流制污水) SCOD 中含有 34.5%~45.2% S_H 、29.3%~37.7% S_S 和 25.6%~31.2% S_I . 9 组不同水样的试验拟合结果表明, 一级动力学能够很好地描述 S_H 的水解过程, A 厂和 B 厂进水 S_H 的水解速率常数分别为 28.00~39.77 d^{-1} 和 26.48~29.52 d^{-1} . 该组分划分方案能够实现 S_S 积分区域的理论划分, 并消除溶解性微生物产物对 S_I 测定的影响.

关键词: 污水; 活性污泥数学模型; COD 组分划分; 水解

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0075-05

Fractionation of Soluble COD in Wastewater Based on Batch Respirometric Method

ZHOU Zhen¹, WU Zhichao¹, WANG Zhiwei¹, HUA Hong², TANG Shujuan¹, GU Guowei¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Mathematics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A fractionation protocol of soluble COD (SCOD) was put forward by combining respirometric method with hydrolysis kinetics of soluble slowly biodegradable COD (S_H). SCOD fractionation results of two wastewater treatment plants (WWTP) in Shanghai show that the SCOD in sand basin effluents (typical domestic wastewater) of WWTP A is composed of 43.5%-58.6% S_H , 21.8%-35.2% readily biodegradable COD (S_S) and 15.4%-30.9% soluble inert COD (S_I), and those SCOD fractions in sand basin effluents (combined sewers after long pipeline transportation) of WWTP B are 34.5%-45.2%, 29.3%-37.7% and 25.6%-31.2%, respectively. The linear regression results of respirometric tests data from nine samples demonstrate that the first order kinetics can reliably describe hydrolysis process of S_H , and the kinetic constants of S_H from WWTP A and B are respectively 28.00-39.77 d^{-1} and 26.48-29.52 d^{-1} . Experimental results demonstrate that this protocol can achieve theoretical partition for the integration area of S_S , and also eliminate the effect of soluble microbial products on S_I determination.

Key words: wastewater; activated sludge model; COD fractionation; hydrolysis

污水处理厂进水 COD 组分划分与定量测定是活性污泥工艺设计和模拟的关键步骤. 在活性污泥数学模型(ASMs)^[1]中, 进水 COD 根据生物降解特性可分为易生物降解组分(S_S)、慢速生物降解组分(X_S)、惰性组分($S_I + X_I$)和微生物组分($X_H + X_A + X_{PAO}$). 根据存在形态不同, COD 又分为溶解态(SCOD)和颗粒态(XCOD). 进水溶解性惰性组分 S_I 在系统中无法去除, 其浓度决定了污水处理厂出水 COD 的下限, 对某些工业废水而言进水 S_I 可能会成为出水能否达标的关键性指标^[2]. S_S 则直接与异养菌增长相关, 是活性污泥系统模拟和设计的重要参数^[3].

组分划分中通常假定 SCOD 为 S_S 和 S_I 之和. 荷兰应用水研究协会(STOWA)推荐的进水组分划分分导则^[4]就是通过物化法测定 SCOD, 以处理系统出

水 SCOD 估计 S_I , 最后间接计算 S_S . 这一划分方法在许多污水厂的模拟中得到了广泛应用^[5-9]. 然而, 已经证实部分 X_S (溶解性慢速水解 COD, S_H) 能够穿过滤膜进入 SCOD, 而且以出水 SCOD 估计 S_I 很容易受到溶解性微生物产物(SMP)和系统水力停留时间分布的影响, 因此假定 SCOD 为 S_S 和 S_I 之和将导致严重的误差^[1]. Koch 等^[10]对瑞士 2 个污水厂进水调查表明, ($S_S + S_I$) 与 SCOD 的比值仅为 0.24~0.76. 另一方面, 呼吸计量法测定 S_S 时积分区域的划分也存在诸多争议, 统一的理论划分方法鲜有报道.

本研究利用批式好氧呼吸计量法结合 S_H 水解

收稿日期: 2008-01-18; 修订日期: 2008-03-12

作者简介: 周振(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废水处理原理与技术, E-mail: zhouchen_1981@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: wuzhichao@mail.tongji.edu.cn

动力学拟合提出了 SCOD 组分划分的改进方案, 以实现 S_s 积分区域的理论划分, 并消除 SMP 对 S_t 测定的影响. 利用该方案对上海 2 个污水处理厂进水进行 SCOD 组分测定, 并根据 S_H 水解过程的耗氧速率(OUR) 确定其水解动力学常数.

1 材料与方法

1.1 试验水样

表 1 污水水样来源和 SCOD 组分划分

Table 1 Wastewater sources and results for SCOD fractions from hatch test and chemical analysis								
污水处理厂	序号	水样	水温/℃	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SCOD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_d/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_H/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$S_f/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
A	A 1	晴天瞬时样	28.0	366.3	84.8	20.18	42.88	21.74
	A 2	晴天瞬时样	27.8	299.7	84.5	29.73	41.76	13.01
	A 3	晴天瞬时样	27.5	465	99.3	25.40	43.24	30.66
	A 4	晴天瞬时样	27.7	500.8	118.4	25.77	69.42	23.21
B	B1	晴天瞬时样	27.6	209.4	71.3	23.53	29.33	18.43
	B2	晴天 24 h 混合样	27.8	176.2	65.6	24.71	22.65	18.24
	B3	晴天 24 h 混合样	27.8	219.9	63.8	21.59	22.30	19.91
	B4	晴天 24 h 混合样	26.8	195.2	68.6	20.09	30.98	17.54
	B5	暴雨瞬时样	26.0	136	44.1	5.18	19.29	19.63

污水的 SCOD 通常定义为通过 0.45 μm 微滤膜的 COD^[4, 11, 12]. Hu 等^[13] 对多种物化分离方法的比较表明, 硫酸锌混凝过滤法中的絮体对 SCOD 吸附量很小, 其上清液 COD 接近真溶液 COD. 因此本研究采用该方法进行 SCOD 物化分离, 步骤如下: ①向约 1 L 待测水样中加入 10 mL 100 g/L 的硫酸锌, 在磁力搅拌器快速搅动的条件下用 6 mol/L NaOH 调节 pH 值至 10.5 左右; ②磁力搅拌器高速混合 1 min, 慢速搅拌 5 min, 静沉分离; ③滤纸过滤固液分离后的上清液, 滤液再用 100 mL 左右的蒸馏水冲洗的 0.45 μm 聚醚砜滤膜(Gelman Supor 450)^[14] 过滤.

1.3 批式好氧呼吸计量试验

取污水厂曝气池混合液空曝 24 h, 随后用蒸馏水清洗污泥 2~ 3 次, 以消除混合液中残留有机物的影响^[15]. 试验前根据污水 SCOD(F) 和清洗后污泥 VSS(M) 的比值(F/M 为 0.01~ 0.2^[19]) 确定所需的污泥体积 V_{AS} 和污水体积 V_w . 首先以蒸馏水替代污水测定污泥的内源呼吸 OUR (OUR_{ER}). 由于试验历时较短, 污泥没有显著性生长, 因此假定整个试验过程中 OUR_{ER} 恒定, 以此作为试验终点的判定标准. 测定完毕后, 将污泥固液分离后保留体积为 V_{AS} 的混合液, 随后加入体积为 V_w 的污水, 自养菌的硝化作用采用 20 mg/L 的烯丙基硫脲抑制^[15]. 测定过程中, 利用磁力搅拌保证反应器内良好的混合状态, 连续监测 OUR 的变化, 当 OUR 降低至事先测定的 OUR_{ER}

以上海市 2 个污水处理厂(A 厂和 B 厂) 沉砂池出水为研究对象进行 SCOD 组分划分. 其中, A 厂进水为典型的生活污水, B 厂进水则是由长距离输送的生活污水和工业废水构成的合流制污水. A 厂测试水样均为晴天瞬时样, 而 B 厂水样则包括晴天瞬时样、暴雨后期瞬时样和晴天 24 h 混合样, 如表 1 所示.

1.2 SCOD 的物化分离

且长时间不再明显变化时, 试验停止. 试验温度控制在(26 $\pm$ 0.3) $^{\circ}\text{C}$, pH 值控制在 7.0~ 7.5. 由于试验历时较短且碱度消耗量较小, pH 值控制可根据 pH 计的读数变化利用蠕动泵加入 HCl 或 NaOH 进行调节.

1.4 分析项目与方法

COD、SS 和 VSS 测定按照国家标准方法^[17] 进行; DO 测定采用可与计算机连接的 YSI 5100 型溶解氧仪进行, OUR 计算采用 1 min 平均值. pH 值采用 PHB-1 型便携式 pH 计测定. 模型组分计算及曲线拟合采用 MATLAB 7.0 完成.

2 结果与讨论

2.1 典型 OUR 曲线及区域划分方案

在抑制自养菌活性的批式好氧呼吸计量试验中, 异养菌降解生活污水中 SCOD 的典型 OUR 曲线如图 1 所示. 3 次试验的 OUR 曲线基本重合, 表明试验具有很好的重现性. 图 1 的 OUR 曲线可划分为高 OUR 阶段 S1、低 OUR 阶段 S2 和内源呼吸阶段 S3. STOWA 的组分划分导则^[4] 实际上忽略了阶段 S2, 这会过高估计污水中的 S_s 含量.

阶段 S1、S2 和 S3 的划分是 COD 组分划分中的关键性问题, 目前很少有实现 3 阶段理论划分的报道. 由图 1 可见, 在 OUR 值降低至事先测定的 OUR_{ER} 时, 可认为 OUR 曲线由阶段 S2 进入阶段 S3. 而阶段 S1 和 S2 的划分则主要是基于降解速率的不

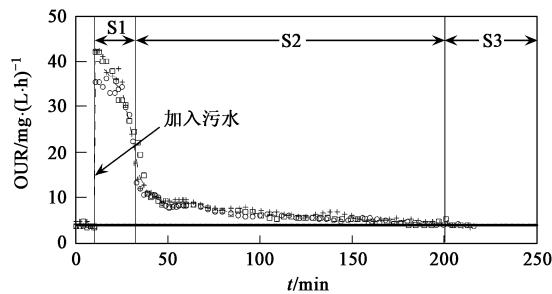


图1 抑制硝化后生活污水的典型 OUR 曲线(3 组平行试验)

Fig.1 Typical OUR profile for domestic wastewater after nitrification inhibition (3 parallel tests)

同,在图1中表现为OUR曲线的突降,即阶段S1和S2的分隔点将在OUR曲线斜率最大值附近.另一方面,在阶段S2的OUR曲线中扣除 OUR_{ER} 后即为 S_H 水解引起的 OUR_{S_H} ,可利用相应的动力学方程对阶段S2的OUR曲线进行拟合.基于此,可认为阶段S1和S2准确划分时水解过程拟合的可决系数值最高.由此,可得出理论划分S1和S2阶段的方法:首先确定OUR曲线斜率最大值对应的点,然后以水解过程拟合的可决系数最高为目标函数,在斜率最大值附近利用一维搜索法确定阶段S1和S2的分隔点.因此,在确定 S_H 水解动力学后,可通过计算机编程在计算过程中自动完成3阶段的划分.

2.2 S_H 的测定及其水解动力学

S_H 水解动力学的确定是SCOD组分划分方案中 S_S 和 S_H 定量的关键.由于 S_H 的水解速率远低于 S_S 的快速降解速率,因此在底物中只存在 S_H 时,水解将成为异养菌生长的控制步骤. S_H 水解引起的 OUR_{S_H} 应满足:

$$OUR_{S_H} = \frac{dS_0}{dt} = (1 - Y_H) \frac{dS_H}{dt} \tag{1}$$

根据ASM_s^[1]对 X_s 的定义,由于慢速降解有机物的范围覆盖了粒径分布较广的溶解态、胶体态和结构复杂的颗粒态有机物^[18, 19],所以 X_s 水解多采用表面限制反应动力学进行描述.但对于溶解态的慢速水解有机物 S_H 而言,其水解速率将不受表面吸附作用的影响,因此在历时较短的呼吸计量试验中,可采用一级水解动力学进行描述^[16, 20].故 S_H 水解速率可表示为:

$$\frac{dS_H}{dt} = -k_H S_H \tag{2}$$

式(2)积分并与式(1)联立,得:

$$OUR_{S_H} = (1 - Y_H) k_H S_{H0} e^{(-k_H t)} \tag{3}$$

式中 S_{H0} 为试验起始时 S_H .式(3)两边取对数,得:

$$\ln(OUR_{S_H}) = \ln[(1 - Y_H) k_H S_{H0}] - k_H t \tag{4}$$

利用S2阶段的OUR数据与 t 进行拟合,可求取 S_H 的水解动力学方程,将其外推至阶段S1即可完成 S_S 和 S_H 积分面积的理论划分,如图2所示.

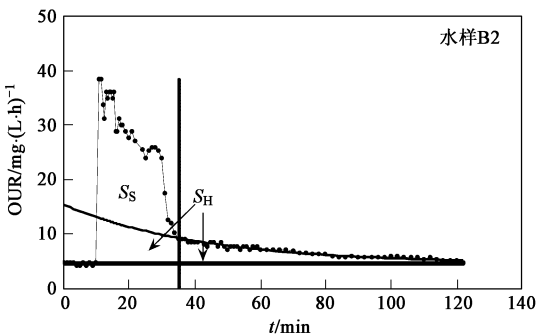
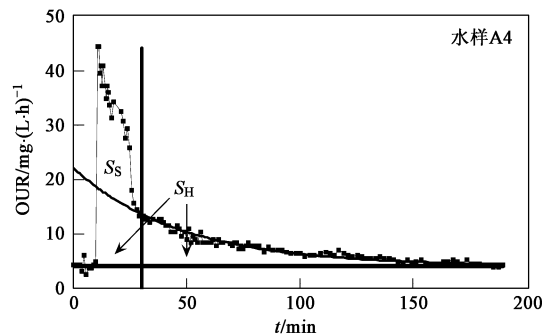


图2 上海2个污水处理厂沉砂池出水的SCOD组分划分

Fig.2 SCOD fractionation of sand basin effluents in two wastewater treatment plants in Shanghai

式(4)的直线斜率即为 S_H 的水解动力学常数 k_H , S_{H0} 可由式(4)的斜率 k 和截距 b 进行计算:

$$S_{H0} = \frac{1}{1 - Y_H} \frac{e^b}{k} \tag{5}$$

式中, Y_H 取0.67^[1](下同);式(5)计算的 S_{H0} 值如表1所示.A厂沉砂池出水的 S_H/COD 和 $S_H/SCOD$ 分

别为9.3%~13.9%和43.5%~58.6%;这2个比例在B厂沉砂池出水中相对偏低,分别为10.1%~15.9%和34.5%~45.2%.暴雨对合流制污水中 S_H 含量的影响较小.

表2列出了式(4)拟合得到的各水样试验的 k_H 值,线性回归可决系数都在0.89以上,Dixon检验的

表 2 9 个不同水样中 S_H 水解的一级动力学常数 (d^{-1}) 及可决系数
Table 2 First order hydrolysis kinetic constants (d^{-1}) for S_H of nine different samples

水样	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5
k_H/d^{-1}	39.77	28.00	32.72	31.83	28.82	29.56	26.48	27.76	27.98
r^2	0.8968	0.9384	0.9352	0.9261	0.9040	0.8957	0.9361	0.9271	0.9207

结果表明可决系数均达到了 1%显著水平 ($\alpha < 0.001$)^[21], 因此 S_H 的水解过程可采用一级动力学描述. A 厂和 B 厂的 k_H 分别为 28.00~ 39.77 d^{-1} 和 26.48~ 29.52 d^{-1} , 这一结果明显高于 Ginestet 等^[20]测定的法国 7 个污水处理厂进水总 X_s 的水解速率常数 6.2~ 12.0 d^{-1} , 因此在活性污泥系统模拟中可考虑采用双水解速率模型^[2]代替 ASM_s 中的单水解速率模型. 本研究的 k_H 略高于 Ginestet 等^[20]在 20℃ 下测得的 k_H 值 10.1~ 22.8 d^{-1} , 这可能是由于水温及中西方污水水质的差异造成的.

2.3 S_s 的测定

对于包括 3 阶段的完整 OUR 曲线, 溶解性可生物降解 COD(BSCOD) 可计算为:

$$BSCOD = \frac{1}{1 - Y_H} \int_0^{t_2} (OUR_m - OUR_{ER}) dt \quad (6)$$

式中, OUR_m 为试验得到的 OUR 值; t_2 为阶段 S₂ 的终点. BSCOD 与 S_H 之差即为 S_s , 即:

$$S_s = BSCOD - S_{H0} \quad (7)$$

式(7)计算的 S_s 如表 1 所示. A 厂沉砂池出水的 S_s/COD 和 $S_s/SCOD$ 分别为 5.1%~ 9.9% 和 21.8%~ 35.2%; 在 B 厂沉砂池出水中这 2 个比例分别为 9.8%~ 14.0% 和 29.3%~ 37.7%. 降雨会明显降低合流制污水 SCOD 中 S_s 的含量(表 1), 这很可能是由于雨水的稀释作用造成.

2.4 S_I 的测定

在计算确定 S_s 和 S_H 后, S_I 可计算为:

$$S_I = SCOD - BSCOD \quad (8)$$

利用式(8)计算 S_I 能够有效消除 SMP 对 S_I 测定的影响. 为了验证方法的准确性, 本研究采用 Orhon 等^[22]的方法进行对比, 与呼吸试验平行进行相同 COD 浓度的乙酸钠配水呼吸试验, 测定 2 组呼吸试验结束时的 SCOD, 两者之差即为 S_I . 2 种方法的测定值对比如图 3 所示. 从中可见, 2 种方法得到的 S_I 实测值十分接近, 但就试验操作的简单性而言, 本研究的方法要优于文献方法.

利用式(8)计算得到的 S_I 值如表 1 所示. 由表 1 知, 在 A 厂沉砂池出水中, S_I/COD 和 $S_I/SCOD$ 分别

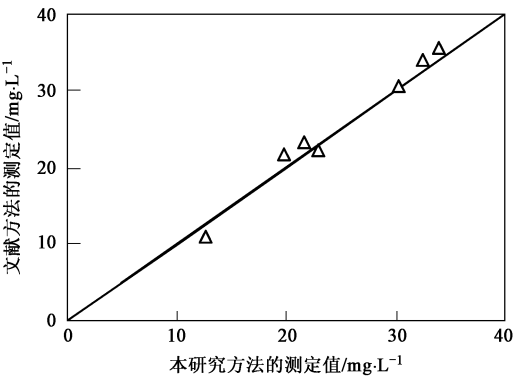


图 3 2 种 S_I 测定方法的实测值比较

Fig. 3 Comparison of measured S_I values by two different methods

为 4.3%~ 6.6% 和 15.4%~ 30.9%; 在 B 厂沉砂池出水中, 这 2 个比例分别为 8.8%~ 10.4% 和 25.6%~ 31.2%. 与晴天水样相比, 暴雨时合流制污水中 S_I/COD 和 $S_I/SCOD$ 明显增加, 这可能是由于工业污水溢流等原因造成的.

3 结论

(1) 针对 SCOD 组分划分中 S_s 积分区域划分不明确、忽略组分 S_H 以及 S_I 测定易受 SMP 影响的问题, 利用批式好氧呼吸计量法结合 S_H 水解动力学拟合提出了 SCOD 的组分划分方案.

(2) A 厂沉砂池出水 SCOD 中含有 43.5%~ 58.6% S_H 、21.8%~ 35.2% S_s 和 15.4%~ 30.9% S_I ; B 厂沉砂池出水 SCOD 中含有 34.5%~ 45.2% S_H 、29.3%~ 37.7% S_s 和 25.6%~ 31.2% S_I . 暴雨对由长距离输送生活污水和工业废水构成的合流制污水的 SCOD 组分具有很大的影响.

(3) 试验数据拟合结果表明, 一级动力学能够很好的描述 S_H 水解过程, A 厂和 B 厂沉砂池出水 S_H 的水解速率常数分别为 28.00~ 39.77 d^{-1} 和 26.48~ 29.52 d^{-1} .

参考文献:

[1] Henze M, Gujer W, Mino T, et al. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3 [R]. London: IAW Publishing, 2000.
[2] Orhon D, Cokgor E U. COD fractionation in wastewater

- characterization the state of the art [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1997, **68**(3): 283-293.
- [3] Çokgör E U, Sözen S, Orhon D, *et al.* Respirometric analysis of activated sludge behaviour I: assessment of the readily biodegradable substrate [J]. Water Res, 1998, **32**(2): 461-475.
- [4] Roeleveld P J, van Loosdericht M C M. Experience with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 77-87.
- [5] Brdjanovic D, van Loosdericht M C M, Versteeg P, *et al.* Modeling COD, N and P removal in a full scale WWTP Haarlem Waarderpolder [J]. Water Res, 2000, **34**(3): 846-858.
- [6] Salem S, Berends D, Heijnen J J, *et al.* Model based evaluation of a new upgrading concept for N-removal [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 169-176.
- [7] Makinia J, Swinarski M, Dobiegala E. Experiences with computer simulation at two large wastewater treatment plants in northern Poland [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 209-218.
- [8] Makinia J, Rosenwinkel K H, Spering V. Long term simulation of the activated sludge process at the Hanover Gümmerwald pilot WWTP [J]. Water Res, 2005, **39**(8): 1489-1502.
- [9] Wang C, Zeng Y, Lou J, *et al.* Dynamic simulation of a WWTP operated at low dissolved oxygen condition by integrating activated sludge model and a floc model [J]. Biochem Eng J, 2007, **33**(3): 217-227.
- [10] Koch G, Kühni M, Gujer W, *et al.* Calibration and validation of activated sludge model no. 3 for Swiss municipal wastewater [J]. Water Res, 2000, **34**(14): 3580-3590.
- [11] Dognuel S, Genceli E A, Babuna F G, *et al.* An investigation on the optimal location of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater [J]. J Chem Tech Biotechnol, 2006, **81**(12): 1877-1885.
- [12] Pozo R D, Taş D O, Dulkadiroğlu H, *et al.* Biodegradability of slaughterhouse wastewater with high blood content under anaerobic and aerobic conditions [J]. J Chem Tech Biotechnol, 2003, **78**(4): 384-391.
- [13] Hu Z, Chandran K, Smets B F, *et al.* Evaluation of a rapid physical-chemical method for the determination of extant soluble COD [J]. Water Res, 2002, **36**(3): 617-624.
- [14] Khan E, Subramania Pillai S. Interferences contributed by leaching from filters on measurements of collective organic constituents [J]. Water Res, 2007, **41**(9): 1841-1850.
- [15] Benes O, Spanjers H, Holba M. Respirometry techniques and activated sludge models [J]. Water Sci Technol, 2002, **46**(4-5): 1-6.
- [16] 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.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] Morgenroth E, Kommedal R, Harremoes P. Processes and modeling of hydrolysis of particulate organic matter in aerobic wastewater treatment: a review [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 25-40.
- [19] Karahan Ö, Dognuel S, Dulekguzen E, *et al.* COD fractionation of tannery wastewaters: particle size distribution, biodegradability and modeling [J]. Water Res, 2008, **42**(4-5): 1083-1092.
- [20] Ginestet P, Maisonnier A, Spérandio M. Wastewater COD characterization: biodegradability of physico-chemical fractions [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 169-176.
- [21] 陶澎. 应用数理统计方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
- [22] Orhon D, Karahan O, Sözen S. The effect of residual microbial products on the experimental assessment of the particulate inert COD in wastewaters [J]. Water Res, 1999, **33**(14): 3193-3203.