

试验研究

基于呼吸速率的 BOD 在线测量的基础研究

宋英豪^{1,2}, 王凯军², 贾立敏¹, 倪文¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要: 首先给出了以活性污泥反应器为载体, 基于呼吸速率的 BOD 在线测量的原理, 然后通过呼吸速率方法确定了在线测量过程需要确定的产率系数, 给出了饱和常数在线校正的方法, 最终通过对葡萄糖人工配水 BOD 进行了测量。测量结果与理论分析进行了比较, 最终证明基于呼吸速率在线测量 BOD 是基本可行的。

关键词: 呼吸速率; 活性污泥; BOD 在线测量

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2007)06-0025-05

BASIC STUDY OF ON- LINE BOD MEASUREMENT BASED ON RESPIRATORY RATE

SONG Ying-hao^{1,2}, WANG Kai-jun², JIA Li-min², NI Wen¹

(1. *University of Science and Technology Beijing, Beijing 100037,*

2. *Beijing Municipal Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China*)

Abstract: In this article the principle based on BOD on-line measurement of respiratory rate is given first, using activated sludge reactor as the carrier(supporter). Then the yield coefficient needed in on-line measurement is fixed by the method of respiratory rate and the approach to on-line correction of saturation constant is presented. Finally it is proved that on-line BOD measurement based on respiratory rate is feasible basically by measuring BOD in manual make-up water of glucose as substrate and comparing result with theoretical analysis value.

Keywords: respiratory rate; activated sludge; on-line BOD measurement

生化需氧量 (BOD) 一直是表征有机物对水污染程度最重要的参数, 因此广大学者对其测量方法也非常重视。BOD 的测量方法是政府相关管理部门最早进行标准化的水质检测项目。但是由于 BOD 的测量与测量的主体——微生物紧密相关, 因此标准 BOD 的测量程序复杂, 所需时间比较长。因此, 用快速有效的方法

来替代传统的测量方法一直是许多科学工作者的长期追求目标。特别是近年来, 计算机技术和生物技术的发展给许多测量方法的实现提供了可靠的技术保障, BOD 的在线快速测量成为新的研究热点, 出现了许多新型的 BOD 传感器, 例如, 固定微生物细胞的生物传感器等。本文对基于呼吸速率实现 BOD 在线测量的基础进行了研究。

1 呼吸速率与有机物浓度的动力学关系模型

收稿日期: 2007-08-20

第一作者简介: 宋英豪, 博士研究生, 主要研究方向为污水处理工艺控制。

微生物生长模型的 MONOD 方程的表达式如下:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m S}{K_s + S} X_H \quad (1)$$

上式中: S 为反应器中易降解有机物的浓度;

X_H 为反应器中异养菌的浓度;

K_s 为半饱和常数;

μ_m 为最大增长速率。

引入产率系数 (Y_H) 后, 基质降解的速率如下:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_H} \frac{dX}{dt} = \frac{1}{Y_H} \frac{\mu_m S}{K_s + S} X_H \quad (2)$$

上式中 Y_H 为产率系数。

根据公式 (2) 知基质的总降解速率为 $-dS/dt$, 其中用于微生物生长的部分为 $(-Y_H dS/dt)$, 剩余部分即为消耗氧气部分的降解速率 $(-(1-Y_H) dS/dt)$ 。根据基质浓度的需氧量定义, 消耗氧气部分的降解速率即为呼吸速率, 其表达式如下:

$$R = (1-Y_H) \frac{dS}{dt} = (1-Y_H) \frac{1}{Y_H} \frac{\mu_m S}{K_s + S} X_H \quad (3)$$

在 BOD 测量的过程中是投加抑制剂来抑制硝化耗氧的, 因此 BOD 测量过程中呼吸速率不考虑自养菌耗氧, 但微生物的衰减过程中的耗氧是必须考虑的。呼吸速率的完整表达式如下:

$$R = \frac{1-r_H}{r_H} \frac{\mu_m S}{K_s + S} X_H + [1-f_p] \times b_H X_H \quad (4)$$

根据呼吸速率的定义基质降解所引起的呼吸速率为外源呼吸速率, 微生物衰减所引起呼吸速率为内源呼吸速率。因此公式 (4) 中右边第一项是由于投加基质引起的呼吸速率部分, 就是前述的外源呼吸速率, 第二项就是内源呼吸速率了。

2 基于呼吸速率 BOD 的测量原理

本研究中, 呼吸速率的测量是通过一个小型的完全混合反应器来完成的, 进入反应器的为测试对象和从曝气池中取来的微生物 (活性污泥混合样), 微生物在此测试反应器中消耗溶解氧和降解有机物。因此对此反应器中的基质浓度存在如下物料平衡 (稳态假设):

$$S_0 - S_e + \frac{dS}{dt} T = 0 \quad (5)$$

上式: S_0 为进水有机物浓度;

S_e 为出水有机物浓度;

dS/dt 为有机物降解速率;

T 为在反应器中的停留时间。

其中有机物的降解速率与微生物增长之间的关系, 以 Monod 公式的形式表示如下:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_H} \mu_m \frac{S_e}{K_s + S_e} X_H \quad (6)$$

根据微生物生长的模型, 外源呼吸速率的表达式如下:

$$R_{ex} = \frac{1-Y_H}{Y_H} \mu_m \frac{S_e}{K_s + S_e} X_H \quad (7)$$

把公式 (6) 除以公式 (7), 整理后代入公式 (5) 得:

$$S_0 - S_e - \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T = 0 \quad (8)$$

因此可得:

$$S_e = S_0 - \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T \quad (9)$$

把公式 (9) 代入公式 (7), 就可以得到进入测试反应器的有机物浓度与外源呼吸速率的关系

$$R_{ex} = \frac{1-Y_H}{Y_H} \mu_m \frac{S_0 - \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T}{K_s + S_0 - \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T} X_H \quad (10)$$

令 $M = \frac{1-Y_H}{Y_H} \mu_m X_H$ 并代入公式 (10) 得:

$$R_{ex} = M \frac{S_0 - \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T}{K_s + S_0 - \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T} \quad (11)$$

在达到最大反应速率的情况下存在下式:

$$R_{ex} = M = R_{max} - R_{end} \quad (12)$$

公式 (12) 中 R_{max} 和 R_{end} 可测量, 因此 M 是可以测量的。公式 (11) 中除 M 外还有 S_0 、 K_s 、 Y_H 三个未知量, 其中 Y_H 可以通过间歇实验进行测量。在某种水质情况下求得 M 、 K_s 、 Y_H 后, 便可以通过公式 (13) 计算所测量的进水有机物浓度。

$$S_0 = \frac{R_{ex}}{M - R_{ex}} K_s + \frac{R_{ex}}{1-Y_H} T \quad (13)$$

对于 M 、 K_s 和 Y_H 可以采用定时校正, 保证测量的准确性。

测量 Y_H 的方法非常多, 本研究是通过间歇试验间接测量微生物的增长, 即采用测量呼吸速

率的方法。具体公式如下:

$$Y_H = \frac{BOD_{\text{降解}} - r_{ex}(t)dt}{BOD_{\text{降解}}} \quad (14)$$

式中: $BOD_{\text{降解}}$ ——间歇测量过程中有机物的降解量, 以 BOD_5 计。

在某种水质下改变进入呼吸室的原水和自来水的比例, 测量多个呼吸速率。采用公式(11), 令 $N = T / (1 - Y_H)$, 公式可变为下式:

$$\frac{K}{R_{ex}} = \frac{K_s}{S_0} \frac{1}{M - R_{ex}} + \frac{N}{S_0} \quad (15)$$

上式中: K 为进水比例。然后采用线性拟合的方法, 就可以得到 K_s 。

3 主要装置与材料

3.1 试验装置

在线 BOD 测量系统主要分为以下三个部分: ①抑制投剂投加部分, ②呼吸速率测量部分, ③和控制部分。

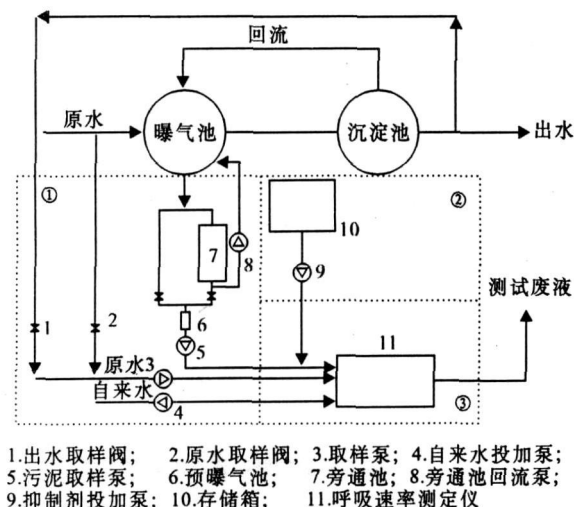


图 1 在线 BOD 测定仪的系统组成

试验采用的是 CSTR 反应器, 玻璃制造, 试验反应器的长 × 宽 × 高为 50 cm × 25 cm × 50 cm, 总有效体积为 70 L, 采用鼓风曝气, 气体流量计调节曝气量。反应器中设有搅拌器, 在非曝气时, 保持反应器内的污泥完全混合。DO 仪 (B&C OD7685), pH 计 (B&C PH7685) 和温度计均通过可编制控制器 PLC 与电脑相连, 进水流量为 14 L/h, 水力停留时间为 4 h。

3.2 试验材料

(1) 配水水质和药品

本试验所用的原水均为人工配水, 即用自来水中添加一定的营养液配置而成。营养液的成分主要是硫酸氨(分析纯)、葡萄糖(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、硫酸亚铁、硫酸铜和氯化锌等。碱度依靠小苏打来调节。试验的原水的氨氮浓度维持在 30 mg/L 左右, COD 的浓度也维持在 300 mg/L 左右。

(2) 实验测量方法

COD: 重铬酸钾法; MLSS: 重量法; $NH_4^+ - NH_3$ 纳氏试剂比色法; $NO_2^- - N$ 1-(萘基)-乙二胺比色法; 硝酸盐: 紫外分光光度法; SV 等都按标准监测方法来进行监测。BOD 测量方法: 标准方法

(3) 实验过程

① Y_H 的测量

首先把旁通池充满污泥, 曝气 2 h 后, 投加一定量经过过滤并已知 BOD 浓度的被测污水。经过一定时间后, 取样测量反应器内滤后 BOD 的浓度。在整个过程中, 呼吸速率需要在线监测, 测量结束时, 反应器内的污泥最后已经进入内源呼吸速率。在投加样污水前, 也取样测量污泥混合样中滤后 BOD 的浓度, 通常为难以生物降解的有机物。

② 最大呼吸速率的测量

用两台蠕动泵分别向呼吸室打入一定浓度的基质和污泥, 基质浓度为 200 mg/L, 曝气池中污泥浓度为 1320 mg/L。调节污泥流量和基质流量为不同比例, 测定其呼吸速率, 寻找达到最大呼吸速率时的进入呼吸室的基质浓度与污泥浓度比 (L 值)。

③ K_s 和 S_0 的确定

进水 COD 浓度(人工配水) 为 150 mg/L, 泥水比为 1:1, 进入呼吸室内的污泥浓度为 1320 mg/L, 改变呼吸室进水中自来水的比例可以改变进水的浓度, 人工配水在进水中所占比例 K 分别为 1、0.8、0.6、0.4、0.2 下呼吸速率测量。

4 结果与分析

4.1 Y_H 的测量

人工配水 Y_H 测量过程中呼吸速率测量曲线如下:

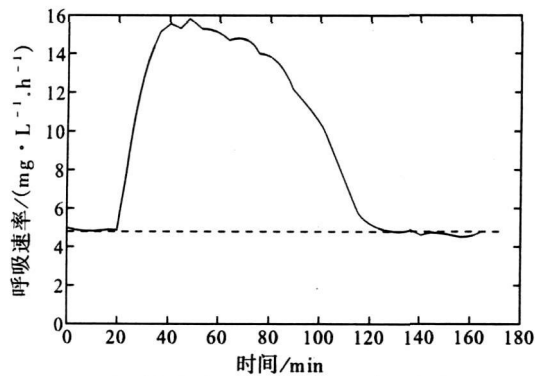


图2 间隙投加人工配水后呼吸速率的变化曲线

在第 19 min 投加人工配水，滤后 BOD 浓度为 39.6 mg/L。在第 160 min 取样测量反应器内滤后 BOD 为 1.8 mg/L。图 2 中减去内源呼吸速率后呼吸速率的积分值为 12.47 mg/L。经计算产量系数为 0.67。

4.2 最大呼吸速率的测量

下表为确定最大呼吸速率测量条件过程中所测量的呼吸速率值。

表 1 不同流量比下呼吸室内参数值

进水与进泥流量比	00: 50	02: 48	04: 46	06: 44	08: 42	10: 40	15: 35	25: 25	35: 15
呼吸室内基质浓度/(mgCOD·L ⁻¹)	0	6	12	18	24	30	45	75	105
呼吸室内污泥浓度/(mg·L ⁻¹)	1 320	1 267	1 214	1 162	1 109	1 056	924	660	396
F/M(X 10 ³)	0	0.47	0.99	1.86	2.16	2.84	4.87	11.36	26.52
呼吸速率/(mg·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	11.0	15.0	18.0	22.0	24.8	27.0	36.3	25.9	15.4
比内源呼吸速率	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
外源呼吸速率/(mg·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	0	4.5	7.9	12.4	15.6	18.2	28.6	20.4	12.1
比外源呼吸速率/(mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	0	3.5	6.5	10.6	14.1	17.3	31.0	30.9	30.6

表 1 中所测得的呼吸速率值为不同污泥浓度下的呼吸速率。为了便于比较需求出对应的比呼吸速率，比呼吸速率为呼吸速率与对应的污泥浓度的比值。有了比呼吸速率，则可以表示出不同 L 下对应的比呼吸速率。

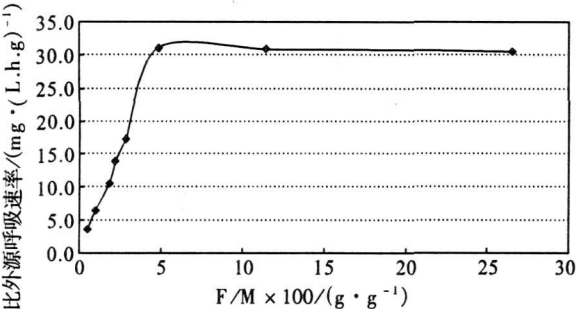


图3 不同进水基质浓度与污泥浓度比下的比呼吸速率曲线

从图 3 可以看出在 L 约为 0.04 时，污泥比呼吸速率达到最大值。因此可以假定最大呼吸速率与 L 相关。在其余条件正常的情况下，当 L > 0.05 时污泥呼吸速率达到最大值，因此在以后的测量中根据估计浓度如果能使进入呼吸室的基质浓度与污泥浓度的比值达到 0.03 时，就可以认为所测量的为最大呼吸速率。对于本次测试，最大比呼吸速率值为 30.8 mg/(L·h)。

4.3 饱和常数的确定

呼吸室进水中自来水的不同比例下，呼吸速

率的测量结果如下：

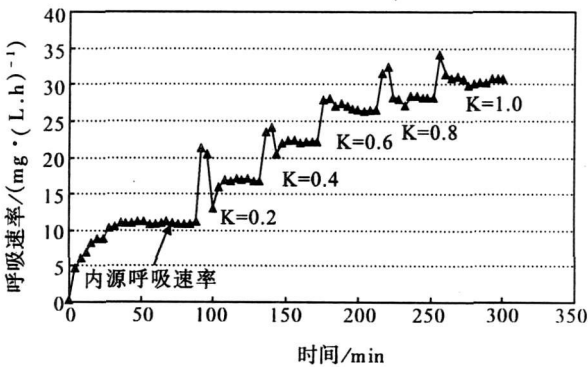


图4 参数计算中呼吸速率的测量曲线

从图 4 可以看出，在不同的进出比例下，相互之间的差值非常明显，呼吸速率的测量数据如表 2。

表 2 参数计算中呼吸速率的测量结果

序号	K 值	呼吸速率值 /(mg·(L·h) ⁻¹)	呼吸室进水 COD/(mg·L ⁻¹)	备注
1	0	10.9	0	内源呼吸速率
2	0.2	16.9	15	
3	0.4	22.1	30	
4	0.6	26.5	45	
5	0.8	28.2	60	
6	1.0	30.9	75	

公式 (15) 中 R_{ex} 与 K 呈确定的函数关系，参数计算中呼吸速率的测量结果与 K 可以组成 5

个数据点, 对这些数据进行线性回归, 确定 K_s 和 S_0 测量与回归的结果如图 5。

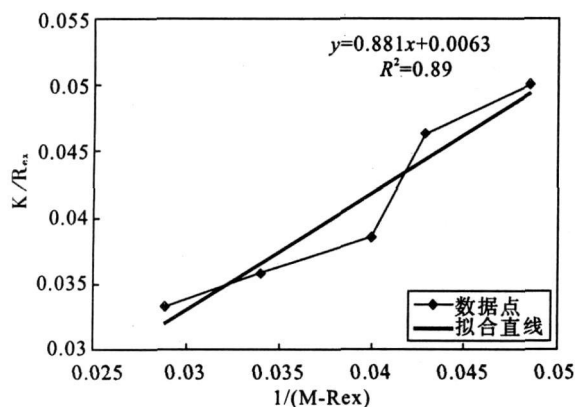


图 5 参数估算拟合曲线图

从拟合直线的方差来看, 达到了 0.9, 因此估算参数是比较准确可信的。参数估算值如下:

$$K_s = 39.1 \text{ mg/L}$$

根据对活性污泥系统微生物的研究表明, 参数 Y_H 和 K_s 对于任何一种污水其值在短时间内是基本不变的与微生物的活性无关。但是最大呼吸速率是受微生物活性和外界环境影响的, 因此对最大呼吸速率经常性测量是非常必要的。

在确定了 Y_H 、 K_s 和 M 之后, 便可以进行在线 BOD 的计算, 即把处理的外源呼吸速率 R_{α} 代入公式 (13) 就可以得到 BOD。同时可以看出 BOD 的测量频率与呼吸速率是一样的, 测量周期应为 4~8 min。

4.4 在线 BOD 测量结果

利用公式 (13) 和确定 K_s 时所测量的呼吸速率计算以葡萄糖为主人工配水的 BOD 值。葡萄糖人工配水 BOD 与 COD 比值可以通过 COD 与 BOD 形成的数据对的直线斜率来确定。葡萄糖 COD 与 BOD 的相关直线如图 6。

从图 6 可以看出本研所得到的葡萄糖的 BOD 与 COD 的比值为 0.52, 比葡萄糖的公认值 0.6 偏低, 主要是由于公认值是以 BOD₅ 进行的比较, 本次测量所得到的可以迅速利用的有机物, 葡萄糖并不是可以之间利用的有机物质, 仍然需要一定的时间进行简单降解, 故本研究测

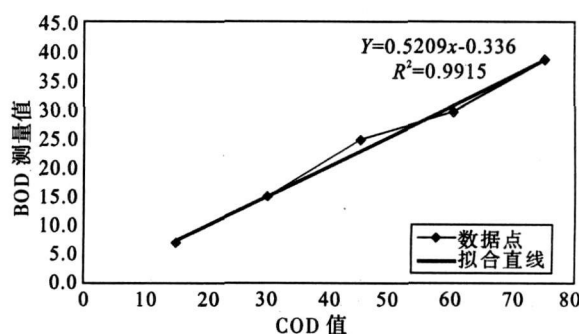


图 6 葡萄糖人工配水 COD 与 BOD 相关性分析

量的比值是偏低的。

5 结论

(1) 利用呼吸速率通过间歇试验配合 BOD 的手动测量可以间接测量微生物的产率系数, 本研究所测量的产率系数为 0.67。

(2) 通过不同进水负荷情况下对微生物呼吸速率的测量, 可知在进水负荷大于 0.05 的情况下就可以达到最大呼吸速率, 解决了低浓度进水下最大呼吸速率的测量问题。

(3) 通过调整进入呼吸室内原水的比例, 采用线性拟合的方法, 求解得到饱和常数。

(4) 通过呼吸速率方法求解得到 Y_H 和 K_s , 然后采用定时校正的方法, 解决对 BOD 在线测量的影响。通过对葡萄糖人工配水的 BOD 测量结果与 COD 的相关性来看, 基于呼吸速率在线测量 BOD 的方法是可行的。

参考文献

- [1] IWA. Respirometry in control of the activated sludge process: Benchmarking Control Strategies. 2002
- [2] IWA. Respirometry in control of the activated sludge process: Principles. 2003.
- [3] 张自杰等. 排水工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997.
- [4] 王凯军. 城市污水生物处理新技术开发与应用[M]. 北京: 化工出版社, 2003.
- [5] 宋英豪等. 用呼吸速率控制 SBR 反应时间的基础研究[M]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4): 60~63.
- [6] Henry Spanjers, Respirometry in Activated Sludge. 荷兰瓦赫宁根农业大学博士论文 1993.
- [7] 宋英豪. SBR 反应器的设计与控制研究: [学位论文]. 北京: 北京环科院. 2000.