

一种在线 BOD 测定仪的开发

宋英豪¹, 王凯军¹, 贾立敏¹, 杨云程²

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037 ; 2. 中国矿业大学, 北京)

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。而在污水处理工程的设计和运行过程中都是以 BOD 作为最重要的工艺参数, BOD 测量时间过长和无法在线测量致使无法根据这个重要的工艺参数来调整运行参数, 此外对排污单位的远程监测也无法实现。因此, 用快速有效的方法替代传统的测量方法一直是许多科学工作者长期追求的目标。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 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, 如固定微生物细胞的生物传感器等。本文对所研制的微生物传感器实现 BOD 的在线快速测量进行介绍。

1 在线 BOD 测量的基本原理

1.1 基本定义

BOD 标准的测量方法是在含有一定量有机物的溶液中接种微生物, 通过计量微生物降解有机物时进行呼吸作用消耗溶解氧的量来实现的。本 BOD 测定仪的主要原理是通过测量污泥不同状态和基质不同投加比下的呼吸速率, 在线计算快速降解 BOD, 然后根据测量对象的快速降解 BOD (也称 S-BOD) 与标准 BOD 回归校正曲线, 确定最终的 BOD。

不同呼吸速率是与微生物降解有机物的速率相对应的。当微生物对有机物的降解达到最大反应速率时, 单位时间内被测微生物所消耗氧的量称为最大呼吸速率 ($R_{\max}$)。在反应器正常投加基质的情况下, 微生物一般不会达到最大反应速率, 此时单位时间内被测微生物所消耗氧的量称为实际呼吸速率 (R_{act})。当对反应器内停止投加基质, 一定时间后, 先前投加的基质被消耗殆尽, 此时被测微生物单位时间消耗的氧量为内源呼吸速率 (R_{end})。由于基质投加引起的呼吸速率的增加量为外源呼吸速率 (R_{ex}), 由此可以看出实际呼吸速率减去内源呼吸速率即为外源呼吸速率。

1.2 微生物的生长模型与呼吸速率的动力学模型

微生物的降解对呼吸速率的模型定义有很大的影响。BOD 测定仪仍然采用传统的生长衰减模型。在正常情况下, 微生物降解有机物过程中氧的消耗主要有两部分: 基质降解和微生物衰减过程。基质降解的主要表现是微生物的生长, 因此可以通过微生物生长模型推出呼吸速率模型。微生物生长模型的 MONOD 方程表达式如下:

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

式中: S—反应器中易降解有机物的浓度;

X_H —反应器中异养菌的浓度；

K_S —半饱和常数；

μ_m —最大增长速率。

基质降解的速率如下：

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_H} \frac{dX}{dt} = \frac{1}{Y_H} \frac{\mu_{mH} S}{K_S + S} X_H \quad (2)$$

式中： Y_H —产率系数。

根据基质浓度的需氧量定义，基质中消耗氧气部分的降解速率即为呼吸速率，表达式如下：

$$R = (1 - Y_H) \frac{dS}{dt} = (1 - Y_H) \frac{1}{Y_H} \frac{\mu_{mH} S}{K_S + S} X_H \quad (3)$$

如果把硝化反应的自养菌浓度也采用氧当量来表示的话，自养菌的呼吸速率表达式如下：

$$R' = (4.57 - Y_A) \frac{1}{Y_A} \frac{\mu_{mA} S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_A \quad (4)$$

式中： S_{NH} —反应器中的溶解氧浓度；

X_A —反应器中自养菌的浓度；

Y_A —自养菌的产率系数。

再加上微生物的衰减部分耗氧，呼吸速率可以表示如下：

$$R = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \frac{\mu_{mH} S}{K_S + S} X_H + \frac{4.57 - r_A}{r_A} \frac{\mu_{mA} S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_A + [1 - f_p] \times [b_H X_H + b_A X_A] \quad (5)$$

式中： R —总呼吸速率；

b_H —异养菌自身衰减系数；

b_A —自养菌自身衰减系数；

f_p —衰减过程中惰性物质产生的比例。

在 BOD 测量的过程中应抑制硝化耗氧，因此 BOD 测量过程中呼吸速率可表示如下：

$$R = \frac{1 - r_H}{r_H} \frac{\mu_{mH} S}{K_S + S} X_H + [1 - f_p] \times b_H X_H \quad (6)$$

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(6)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。

1.3 BOD 的计算

本在线 BOD 测定仪中，呼吸速率的测量是通过一个小型的反应器进行的，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的物料平衡：

$$S_0 - S_e + \frac{dS}{dt}T = 0 \quad (7)$$

上式： S_0 —进水有机物浓度；

S_e —出水有机物浓度；

dS/dt —有机物降解速率；

T —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：

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_H} \mu_m \frac{S_e}{K_S + S_e} X_H \quad (8)$$

根据微生物生长的模型，外源呼吸速率的表达式如下：

$$R_{ex} = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_m \frac{S_e}{K_S + S_e} X_H \quad (9)$$

把公式(8)除以公式(9)，整理后代入公式(7)得：

$$S_0 - S_e - \frac{R_{ex}}{1 - Y_H} T = 0 \quad (10)$$

因此可得：

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

把公式（7）代入公式（5），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

$$R_{ex} = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_m \frac{S_0 - \frac{R_{ex}}{1 - Y_H} T}{K_S + S_0 - \frac{R_{ex}}{1 - Y_H} T} X_H \quad (12)$$

令 $M = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_m X_H$ 并代入公式（12）得：

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

在最大反应速率的情况下：

$$R_{ex} = M = R_{max} - R_{end} \quad (14)$$

公式（14）中 R_{max} 和 R_{end} 是可测量，因此 M 是可以测量的。公式（9）中除 M 外还有 S_0 、 K_S 、 Y_H 三个未知量。在 $K_1 S_0$ 、 $K_2 S_0$ 和 $K_3 S_0$ 三种稀释比例下测量呼吸速率，得到三个公式（9），就可以的出 S_0 、 K_S 和 Y_H 。在某种水质情况下求的 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。对于 M 、 K_S 和 Y_H 可以采用定时校正，保证测量的

准确性。

图 1 为在线 BOD 测定仪测量过程中进自身测量反应器的溶解氧浓度变化情况。图 2 为在进行在线 BOD 测定仪校正过程中所测量不同基质投加浓度下呼吸速率的结果曲线。

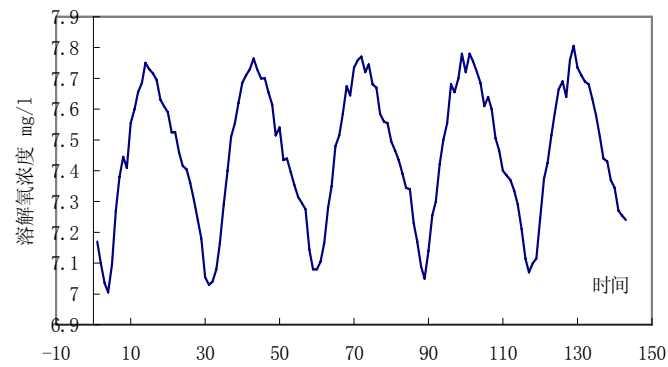


图 1 在线 BOD 测定仪进出反应器的溶解氧浓度变化曲线

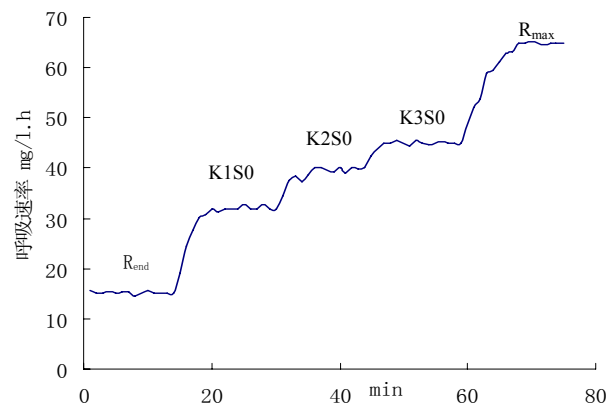


图 2 在线 BOD 测定仪校正过程中所测定的不同呼吸速率

1.4 标准曲线的校正

在获得 BOD_{ST} 后，取被测水质在不同的浓度下，采用标准方法进行人工测量，把两组

测量结果组成的数据点作图，便可以获得 BOD_{ST} 与标准 BOD 的校正曲线。当然人工输入标准 BOD 值后可以由测定仪自动计算校正曲线。

2 在线 BOD 测定仪的装置和测量系统

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

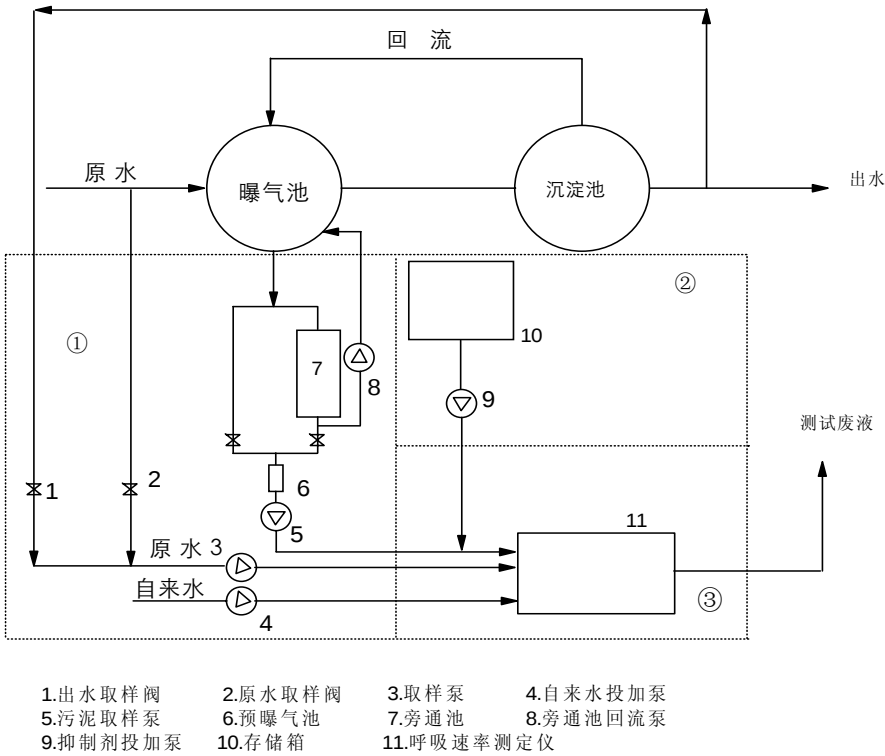


图 3 在线 BOD 测定仪的系统组成

3 标准测量方法的比较

在线 BOD 测定仪与 BOD 标准测量方法基本原理相同，只是需要通过校正曲线对反应时间缩短后与标准方法测量结果进行补偿。由于对于同一种污水快速降解 BOD 占整个可降解 BOD 的部分非常大，同时快速降解 BOD 与慢速降解 BOD 的比例是基本稳定的，其稳定性远大于 COD 与 BOD_5 相关的稳定性。因此采用快速 BOD 测量在线测量 BOD 是完全可行。但是快速 BOD 与标准方法除在反应时间方面外，其它方面也存在一些不同。

3.1 接种污泥

生化需氧量就是微生物降解有机物所消耗的氧量。从定义中可看出，测量生化需氧量的主体是微生物。在标准方法测定中接种微生物的选取至关重要。本文所介绍的 BOD 测定仪是利用生化反应器中的好氧微生物进行测量的，因此最大程度的发挥了微生物对测量对象的适应性。

3.2 温度与硝化反应的影响

标准方法在测量过程中是通过水浴保持恒温的，而在线 BOD 测量的测量环境无法保证

恒温。从微生物降解有机物的过程可知温度对微生物生长的影响主要表现在最大反应速率上,而最大反应速率与温度的关系遵从 Arrhenius 方程,因此可以通过 Arrhenius 方程进行温度补偿。

在线 BOD 测定仪的微生物是从混合培养系统—实际的反应器中取来的,因此其中存在大量的硝化细菌,与标准方法一样需要投加一定的抑制剂以防止硝化对 BOD 测量的影响。

3.3 测量周期

在线 BOD 测定仪的测量周期可能的决定因素是参数校正的频率和呼吸速率测量的频率。对一个生化系统来说,其动力学参数除受温度影响外,大部分是稳定的,在较短的时间内可以认为是定值,在一天内进行一次校正是完全可以的。因此参数校正的频率基本不会影响测量的频率。而呼吸速率的测量频率对 BOD 的测量是决定性的,呼吸速率的测量频率由呼吸速率的测量方法确定。本在线 BOD 测定仪的呼吸速率采用连续式测量,其测量频率以分钟计,因此在参数校正完成以后,对 BOD 的测量是以分钟计的,并且可以在一定范围内进行调整,相对于生化的缓慢过程,完全可以称为在线测量。

4 结语

本在线 BOD 测定仪的测量结果经曲线校正后与标准 BOD 测量值具有良好的相关性,误差控制在 5%之内。同时在线 BOD 测定仪不但可测量一个生化系统的进出水 BOD,而且可以得出该生化系统的动力学参数。对不同状态下呼吸速率的测量可以准确的反应有毒污染物对系统的抑制情况。在线 BOD 测定仪不但可以满足生化处理工艺的控制要求,而且完全可以应用于排污系统的远程监控。

参考文献

- [1] Respirometry in control of the activated sludge process: Benchmarking Control Strategies. IWA Published, 2002.
- [2] Respirometry in control of the activated sludge process: Principles. IWA Published, 2003.
- [3] 张自杰. 排水工程. 中国建工出版社.
- [4] 王凯军. 城市污水生物处理新技术开发与应用. 化工出版社, 2003.
- [5] Henry Spanjers, Respirometry in Activated Sludge. 荷兰瓦赫宁根农业大学博士论文, 1993.
- [6] 宋英豪. SBR 反应器的设计与控制研究. 北京环科院硕士论文, 2000.