

基于活性污泥模型的污水 COD 组分划分方案研究

周振¹, 吴志超², 王志伟², 唐书娟², 顾国维²

(1. 上海电力学院能源与环境工程学院, 上海 200090; 2. 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)

摘要:活性污泥数学模型(ASM)在污水处理厂的成功应用与进水组分的正确划分密切相关. 从标准化和定量化的角度利用3个批次试验开发了COD组分划分方案及Matlab计算程序. 该方案在上海2个污水处理厂的测定结果表明, 曲阳污水厂进水COD中含有 $8.1\% \pm 1.6\%$ 的易生物降解组分 S_s 、 $6.3\% \pm 2.2\%$ 的溶解性惰性组分 S_i 、 $45.5\% \pm 3.5\%$ 的慢速生物降解组分 X_s 、 $31.1\% \pm 2.1\%$ 的颗粒性惰性组分 X_i 和 $9.0\% \pm 1.1\%$ 的异养菌组分 X_H . 而白龙港污水厂进水COD中含有 $11.1\% \pm 2.2\%$ 的 S_s 、 $9.9\% \pm 2.0\%$ 的 S_i 、 $38.9\% \pm 10.7\%$ 的 X_s 、 $23.3\% \pm 9.8\%$ 的 X_i 和 $16.9\% \pm 1.8\%$ 的 X_H . 与曲阳污水厂相比, 白龙港污水厂进水COD中 X_s 和 X_i 含量偏低, 而 X_H /COD值则明显偏高, 表明长距离管道输送会显著影响COD组分浓度.

关键词:活性污泥数学模型; 污水; COD组分划分

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1478-05

Activated Sludge Model Based COD Fractionation in Wastewater Characterization

ZHOU Zhen¹, WU Zhi-chao², WANG Zhi-wei², TANG Shu-juan², GU Guo-wei²

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The successful application of activated sludge model (ASM) in wastewater treatment plant mainly depends on the correctness of wastewater fractionation. Based on three batch oxygen uptake rate (OUR) tests, a COD fractionation protocol and the corresponding Matlab program were developed to aid the standardization of COD fractionation in wastewater. COD fractionation results of two wastewater treatment plants (WWTP) in Shanghai show that COD in wastewater of the Quyang WWTP is composed of $8.1\% \pm 1.6\%$ readily biodegradable COD (S_s), $6.3\% \pm 2.2\%$ soluble inert COD (S_i), $45.5\% \pm 3.5\%$ slowly biodegradable COD (X_s), $31.1\% \pm 2.1\%$ particulate inert COD (X_i) and $9.0\% \pm 1.1\%$ heterotrophic biomass (X_H), and those fractions in wastewater of the Bailonggang WWTP are $11.1\% \pm 2.2\%$, $9.9\% \pm 2.0\%$, $38.9\% \pm 10.7\%$, $23.3\% \pm 9.8\%$ and $16.9\% \pm 1.8\%$, respectively. Compared to the Quyang WWTP, wastewater of the Bailonggang WWTP showed lower X_s and X_i contents in COD, but greatly higher X_H /COD value, indicating that long pipeline transportation could significantly influence the concentration of COD fractions.

Key words: activated sludge model(ASM); wastewater; COD fractionation

在活性污泥数学模型(ASM)中, 污水的化学需氧量(COD)根据生物降解特性划分为惰性组分(溶解性的 S_i + 颗粒性的 X_i)、易生物降解组分 S_s 、慢速生物降解组分 X_s (溶解性的 S_H + 颗粒性的 X_{SH})和微生物组分(异养菌 X_H + 自养菌 X_{AUT} + 聚磷菌 X_{PAO})^[1]. 污水处理厂的进水COD组分是ASM模拟的输入项, 它受当地经济状况、排水管道系统、生活习惯、暴雨径流等多种因素的影响^[2,3]. COD组分划分具有5方面的重要作用: ①COD处理极限能力评估^[4]; ②污水厂脱氮除磷的潜力评估^[5,6]; ③污水厂的准确模拟和合理设计^[7-9]; ④辅助污水厂控制策略开发^[3,10]; ⑤有机组分在受纳水体中的反应预测^[3,11].

污水中不同的COD组分都有多种测定方

法^[4,12], 但有些方法过于复杂, 需要精心设计试验, 配备专业设备和技术人员, 这造成工程应用困难. 方法的多样性也导致测定结果缺乏可比性, 难以确定误差来源于样品本身, 还是测试方法和条件的差别. 因此, 建立简单实用、标准化的COD组分划分方案是ASM实际应用所面临的一个紧迫问题. 本研究从实用化角度开发了COD组分划分方案, 利用3个批次耗氧速率(OUR)试验完成数据收集, 并采用Matlab程序自动求取各COD组分, 以解决组分划分中COD组分测定方法不统一、测定耗时长以及

收稿日期: 2009-08-18; 修订日期: 2009-10-26

基金项目: 上海市科贸能力建设项(08160512600); 上海市自然科学基金项目(08ZR1408800); 上海电力学院科研基金项目

作者简介: 周振(1981~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为废水处理原理与技术, E-mail: zhouzhen09@yahoo.com.cn

OUR 曲线区域划分难的问题.

1 材料与方法

1.1 试验方法

在本组分划分方案中,溶解性 COD (SCOD) 被定义为通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的 COD^[7, 13, 14]. 由于硫酸锌混凝后形成的絮体对 SCOD 吸附量很小,而亲水性聚醚砜滤膜具有低溶出、低吸附量的特点,故采用硫酸锌混凝和 $0.45 \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜过滤法^[15] 分离溶解性组分.

COD 组分划分方案中需进行 3 组 OUR 试验:

①只加原污水,测定 X_H ; ②外加原污水和活性污泥,测定颗粒性组分; ③外加混凝过滤处理后的污水和活性污泥,测定溶解性组分.

在只加原污水的 OUR 试验中,直接向呼吸计量仪中加入 1 L 原污水,然后加入 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的烯丙基硫脲(ATU). 放入转子,控制转速 $80 \sim 120 \text{ r/min}$; 然后放入溶解氧(DO)探头和曝气头,迅速曝气至 $\text{DO } 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,密闭容器测定 OUR 随时间的变化. 外加污水和污泥的 OUR 试验则需对污泥进行前处理,溶解性组分测定的污水还应提前混凝过滤处理. 试验前应按照文献^[15] 的方法进行污泥预处理,根据 F/M 值确定所需的污泥体积 V_{AS} 和污水体积 V_W ,硝化作用采用 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ATU 抑制^[16]. 试验时先以蒸馏水替代污水测定污泥的内源呼吸速率(OUR_{ER}),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 的污水测定 OUR 直至其降低至 OUR_{ER} 且长时间不再明显变化时,试验停止.

1.2 试验水样

COD 组分划分的水样来自于上海市白龙港污水处理厂(简称白龙港厂)和曲阳污水处理厂(简称曲阳厂)的沉砂池出水. 曲阳厂进水为典型的城市污水,平均水量为 $75\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; 白龙港厂进水平均水量为 $2\,000\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,是由长距离管道(超过 40 km)输送的生活污水和工业废水构成的合流制污水. 2 个污水厂进水 COD 的浓度分布如图 1 所示. 曲阳厂的平均进水 COD 浓度($391.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)要远高于白龙港厂进水($265.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

分别从曲阳厂和白龙港厂取 4 个和 5 个水样进行 COD 组分划分分析,取样时间为 2007 年 8 月~9 月. 取样条件及水样的 COD 浓度与文献^[15] 相同,测定时批式 OUR 试验温度控制为 $26.0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$. 试验水样的 COD 和挥发性悬浮固体(VSS)测定

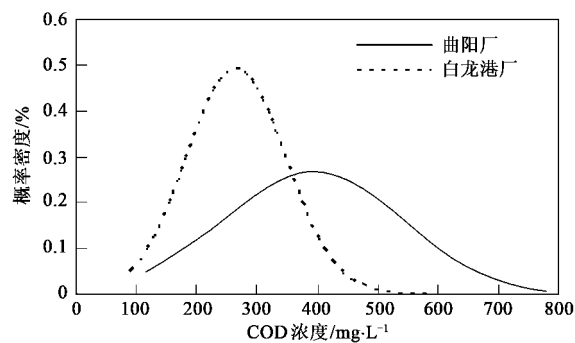


图 1 污水处理厂 2004~2007 年的进水 COD 浓度分布

Fig. 1 Distribution of influent COD from two WWTPs in Shanghai

采用国家标准方法^[17].

2 结果与讨论

2.1 COD 组分划分方案的建立

COD 组分划分方案的构建应从整体出发,综合对比各组分不同测试方法,并系统分析组分之间的相互关系. 为了便于工程化应用,划分方案应满足仪器需求低、测试历时短(总时间最好不超过 8 h)和工作量小的要求. 因此,提出基于 ASM 的 COD 组分划分方案如下所示: ①测定污水水样的总 COD,利用硫酸锌混凝和 $0.45 \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜过滤的方法分离溶解性组分,利用国家标准方法^[17] 测定 COD 和 SCOD; ②忽略 X_{AUT} 和 X_{PAO} ,由初始 OUR 法求解 X_H ; ③加入混凝过滤后的污水和污泥进行 OUR 试验,数值积分求解 S_S 和 S_H , $S_I = \text{SCOD} - S_S - S_H$; ④加入原污水和污泥进行 OUR 试验,数值积分求解可生物降解的 BCOD, $X_{SH} = \text{BCOD} - S_S - S_H$; ⑤根据物料平衡式, $X_I = \text{COD} - \text{SCOD} - X_{SH} - X_H$. 根据上述方案,采用 Matlab 编程对 COD 组分进行计算求解.

考虑到水样即使在低温下也难以长期保存且组分分析不能同时进行,在有时间限制的前提下,紧凑安排工作流程就成为组分划分方案实施的关键. 流程安排的基本原则就是尽量缩短水样保存时间,水样放置会造成测定误差. 因此,污泥采样、调理及浓度测试应先于污水采样,调理工作包括污泥的 24 h 空曝以及试验前清洗污泥去除残留的溶解性微生物产物(SMP). COD 组分划分流程如图 2 所示,工作顺序采用数字标出,数字相同的步骤可同时进行.

2.2 初始 OUR 法测定 X_H

在一般城市污水中, X_{AUT} 和 X_{PAO} 含量非常低,模拟时常设定为 $0 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[1]. 而 X_H 在城市污水 COD 中所占比例较高 ($7\% \sim 25\%$)^[1~4, 13, 18~20], 对

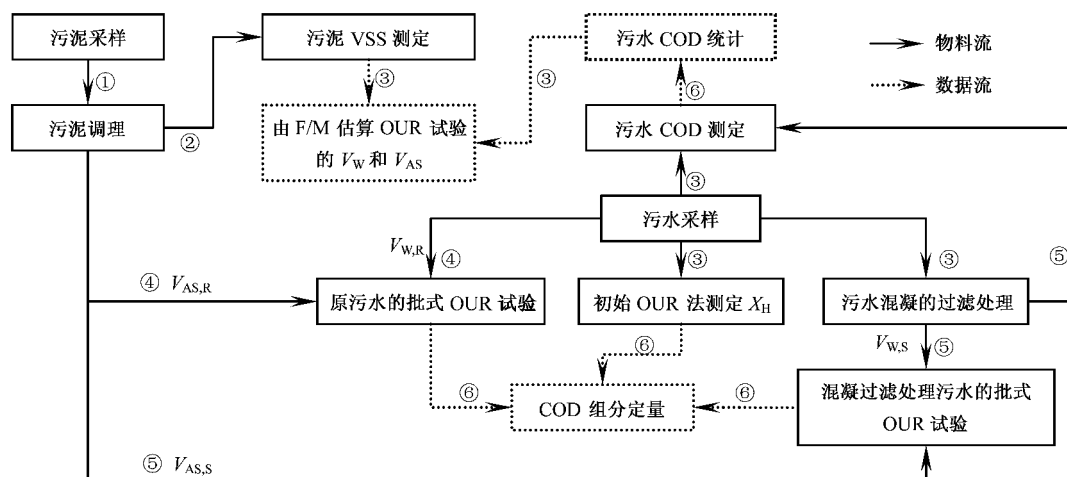


图2 COD 组分划分方案的实施流程

Fig. 2 Flow chart for the execution of COD fractionation protocol

工艺的固体平衡和泥龄有重要影响,需在组分划分中定量测定.初始 OUR 法只需测得污水在呼吸量仪中初始阶段的最大 OUR 值(OUR_i),然后根据式(1)^[13]计算 X_H :

$$X_H = \frac{OUR_i}{(1 - Y_H)\mu_H/Y_H - (1 - f_p)b_H} \quad (1)$$

计算采用 ASM2d 默认值: X_H 产率系数 $Y_H = 0.67$;颗粒性衰减产物的比例 $f_p = 0.1$; X_H 最大比增长速率常数 $\mu_H = 6 \text{ d}^{-1}$; X_H 衰减速率常数 $b_H = 0.4 \text{ d}^{-1}$.其中, μ_H 和 b_H 与温度的关系符合 Arrhenius 公式:

$$r_T = r_{293} \exp[\theta(T - 293)] \quad (2)$$

式中, T 为热力学温度, K; μ_H 和 b_H 的 Arrhenius 系数 θ 值均取 0.069 5. 不同温度下测定时可按式(2)校正参数后计算 X_H . 实际测定结果表明,该方法简便易行,测试时间较短($< 15 \text{ min}$).

初始 OUR 法平行试验测定曲阳厂进水 X_H 浓度的结果如图 3 所示.可以看出,各水样平行试验结果间都没有显著差异,5 个水样的相对标准偏差 σ 平均值为 5.2%.这说明初始 OUR 法测定污水中的 X_H 具有较好的重现性.值得注意的是, X_H 测定应在取样后立即进行,这是因为水样常温放置会由于 X_H 生长导致测定结果偏高,而低温保存又会造成部分微生物失去活性.

2.3 溶解态和颗粒态组分的划分

在 ASM 中, COD 组分通常划分为溶解态和颗粒态(XCOD)两大类,胶体物质由于能够被活性污泥快速吸附而归入颗粒态^[1].在本 COD 组分划分方案中,采用原污水和混凝过滤后污水的 OUR 曲线即可完成所有非微生物组分的浓度测定.

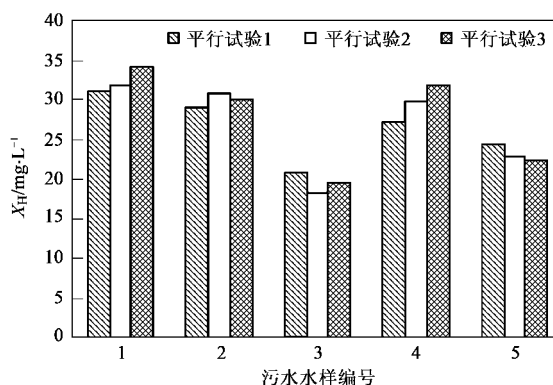
图3 曲阳厂进水 X_H 测定值的对比Fig. 3 Determined X_H in wastewater from Quyang WWTP

图 4 分别为曲阳厂混凝过滤后污水和原污水的 OUR 曲线(2 次平行试验).图 4(a)中混凝过滤后污水的 OUR 曲线可根据三阶段划分方法利用 S_H 水解动力学拟合曲线计算 SCOD 组分浓度,该方法具有很好的重现性和准确性^[15].与溶解性组分的 OUR 曲线类似,图 4(b)中原污水的 OUR 曲线也可划分为三阶段:高 OUR 阶段、低 OUR 阶段和内源呼吸阶段.不过, XCOD 组分的浓度主要是根据物料平衡求出. OUR 曲线与曲线 OUR_{ER} 所包围区域的面积积分即可求得 BCOD:

$$BCOD = \frac{1}{1 - Y_H} \int_0^{t_X} (OUR_m - OUR_{ER}) dt \quad (3)$$

式中, OUR_m 为试验测得的 OUR 值, t_X 则是 OUR_m 降低至 OUR_{ER} 的时刻. BCOD 是 X_{SH} 、 S_H 和 S_S 三组分之和,因此 X_{SH} 可由式(4)计算:

$$X_{SH} = BCOD - S_S - S_H \quad (4)$$

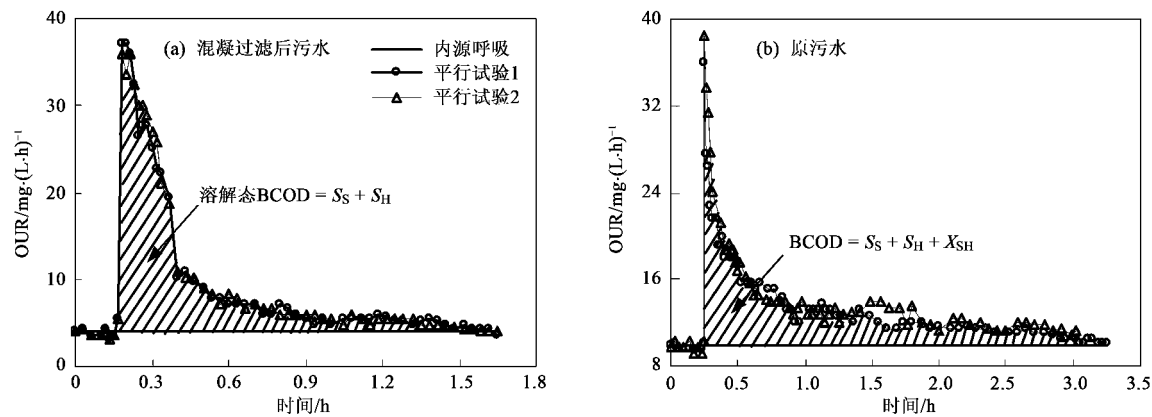


图 4 曲阳污水处理厂污水样品的 OUR 曲线

Fig.4 OUR curves of wastewater from the Quyang WWTP

颗粒性组分测定完成后, X_I 即可根据式(5)确定:

$$X_I = \text{COD} - \text{SCOD} - X_{SH} - X_H \quad (5)$$

2.4 COD 组分划分方案在污水处理厂中的应用

根据图 2 的组分划分方案,曲阳厂和白龙港厂污水水样的 COD 各组分浓度及其在总 COD 中的比例如表 1 所示.白龙港厂 COD 组分比例在各水样间的标准偏差 σ (5.3%) 要远高于曲阳厂 (2.1%). 2 个污水厂进水 S_s 、 S_I 和 X_H 的平均浓度较为接近且都在 $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,但白龙港厂进水 X_s 和 X_I 的浓度均远低于曲阳厂进水,约为后者的 50% 左右.白龙港厂进水 X_s 和 X_I 浓度偏低很可能是由于颗粒物在管道中沉积及生物膜吸附造成的,而管道微生物的水解作用也会降低 X_s 的浓度^[5,21,22]. 污水在管道中水解会产生 S_s ,但白龙港厂进水中水解产

物 S_s 浓度却略低于曲阳厂,这主要是由于管道中 X_H 增长消耗 S_s 所致.白龙港厂进水中 S_s 与 S_I 组分浓度低于曲阳厂,但在 COD 中所占比例却要略高,这主要是由于污水管道输送过程中的沉积和生物膜吸附作用导致 COD 中颗粒态组分比例降低所致.然而,白龙港厂进水 X_H 平均浓度仅仅略高于曲阳厂.通过测定污水中 X_H 在不同相态(胶体态和颗粒态)间的分布可解释这一现象.采用物化分离法^[13]测定发现,白龙港厂进水 X_H 中不可沉降部分占其总量的 75%,远高于曲阳厂的比例 (42%) 和文献值 (56%)^[13].这说明白龙港厂进水 X_H 主要是游离性微生物,产生于生物膜脱附和沉降颗粒的再悬浮过程中;如果考虑沉降和生物膜吸附作用,可以预计在长距离输送的管道中微生物会明显生长.

表 1 2 个污水厂的 COD 组分与文献报道值的对比

Table 1 Comparison of COD fractions in two WWTPs with the literature data of domestic wastewater

污水来源	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$S_s/\%$	$S_I/\%$	$X_H/\%$	$X_s/\%$	$X_I/\%$
曲阳厂	342 ± 46	8.1 ± 1.6	6.3 ± 2.2	9.0 ± 1.1	45.5 ± 3.5	31.1 ± 2.1
白龙港厂	200 ± 19	11.1 ± 2.2	9.9 ± 2.0	16.9 ± 1.8	38.9 ± 10.7	23.3 ± 9.8
丹麦 ^[2]	400	27	15	8	40 [*]	17
法国 ^[13]	520	5.8	5.8	18	34.9	17.3
瑞士 ^[18]	639 ± 79	3.6 ± 2.3	4.0 ± 2.5	11.1 ± 4.5	38.5 ± 11.1	42.9 ± 11.2
瑞典 ^[19]	335 ± 90	8.7 ± 2.1	14.0 ± 5.3	12.3 ± 4.6	56.0 ± 3.6	9.0 ± 1.0
土耳其 ^[20]	183	10	15	8	50	17

表 1 给出了曲阳厂和白龙港厂与一些欧洲国家^[2,13,18~20]生活污水中 COD 组分比例的对比.这一对比说明污水组分受管网结构和质量以及生活习惯影响较大,证明了 COD 组分测定的必要性^[4,7].由表 1 可见,曲阳厂进水中组分 S_s 的比例与瑞士污水厂测定值^[20]相近,而白龙港厂进水中这一比例则略高

于浓度相近的瑞典污水厂^[19]. 2 个污水厂进水中 S_I 所占百分比均明显低于丹麦、瑞士和瑞典的报道值^[2,13,18,19],这是因为文献测定采用出水近似法,受 SMP 影响而偏高^[8].与曲阳厂和文献^[2,13,18,19]相比,白龙港厂进水中 X_H 所占比例明显偏高,这可能是由于长距离管道输送造成微生物的增长^[21,22].此

外,2 个污水厂中 X_s 的比例也在文献报道范围内^[13,19,20]。

3 结论

(1) 基于 ASM 的 COD 组分可利用 3 个批式 OUR 试验完成数据收集,采用 Matlab 程序自动完成所有组分的求解.该组分划分方案测试历时短,工作量大,测定结果具有很好的可靠性与重现性。

(2) 经测定,曲阳厂进水 COD 中含有 $8.1\% \pm 1.6\%$ 的 S_s 、 $6.3\% \pm 2.2\%$ 的 S_i 、 $45.5\% \pm 3.5\%$ 的 X_s 、 $31.1\% \pm 2.1\%$ 的 X_i 和 $9.0\% \pm 1.1\%$ 的 X_H 。

(3) 白龙港厂进水 COD 中含有 $11.1\% \pm 2.2\%$ 的 S_s 、 $9.9\% \pm 2.0\%$ 的 S_i 、 $38.9\% \pm 10.7\%$ 的 X_s 、 $23.3\% \pm 9.8\%$ 的 X_i 和 $16.9\% \pm 1.8\%$ 的 X_H 。与曲阳厂相比,白龙港厂进水 COD 中 X_s 和 X_i 含量偏低,而 X_H /COD 值则明显偏高,表明长距离管道输送会显著影响 COD 组分浓度。

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] Henze M. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge process [J]. Water Sci Technol, 1992, **25**(6): 1-15.
- [3] Lagarde F, Tusseau-Vuillemin M, Lessard P, *et al.* Variability estimation of urban wastewater biodegradable fractions by respirometry [J]. Water Res, 2005, **39**(19): 4768-4778.
- [4] Orhon D, Çokgör E U. COD fractionation in wastewater characterization: The state of the art [J]. J Chem Technol Biotechnol, 1997, **68**(3): 283-293.
- [5] Morgenroth E, Kommedal R, Harremoës 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.
- [6] Boursier H, Béline F, Paul E. Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design [J]. Bioresource Technol, 2005, **96**(3): 351-358.
- [7] Roeleveld P J, Van Loosdrecht M C M. Experience with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 77-87.
- [8] Orhon D, Karahan Ö, 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): 3191-3203.
- [9] Mathieu S, Etienne P. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios [J]. Water Res, 2000, **34**(4): 1233-1246.
- [10] Witteborg A, Van der Last A, Hamming R, *et al.* Respirometry for determination of the influent S_s concentration [J]. Water Sci Technol, 1996, **33**(1): 311-323.
- [11] Garnier J, Servais P, Billen G, *et al.* Lower Seine River and estuary (France) carbon and oxygen budgets during low flow [J]. Estuaries, 2001, **24**(6B): 964-976.
- [12] 曹海彬,张代钧,卢培利. 活性污泥模型进水 COD 组分的测定方法[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, **28**(9): 83-87.
- [13] Ginestet P, Maisonnier A, Spérandio M. Wastewater COD characterization: biodegradability of physico-chemical fractions [J]. Water Sci Technol, 2002, **45**(6): 89-97.
- [14] Rd P, Orhon D, Diez V, *et al.* Biodegradability of slaughterhouse wastewater with high blood content under anaerobic and aerobic conditions [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2003, **78**(4): 384-391.
- [15] 周振,吴志超,王宏伟,等. 基于批式呼吸计量法的溶解性 COD 组分划分[J]. 环境科学, 2009, **30**(1): 75-79.
- [16] Benes O, Spanjers H, Holba M. Respirometry techniques and activated sludge models [J]. Water Sci Technol, 2002, **46**(4-5): 1-6.
- [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] Kappeler J, Gujer W. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling [J]. Water Sci Technol, 1992, **25**(6): 125-139.
- [19] Xu S, Hultman B. Experiences in wastewater characterization and model calibration for the activated sludge process [J]. Water Sci Technol, 1996, **33**(12): 89-98.
- [20] Okutman D, Övez S, Orhon D. Hydrolysis of settleable substrate in domestic sewage [J]. Biotechnol Lett, 2001, **23**(23): 1907-1914.
- [21] Warith M A, Kennedy K, Reitsma R. Use of sanitary sewers as wastewater pre-treatment systems [J]. Waste Manage, 1998, **18**(4): 235-247.
- [22] Dixon A, Butler D, Fewkes A, *et al.* Measurement and modeling of quality changes in stored untreated grey water [J]. Urban Water, 1999, **1**(4): 293-306.