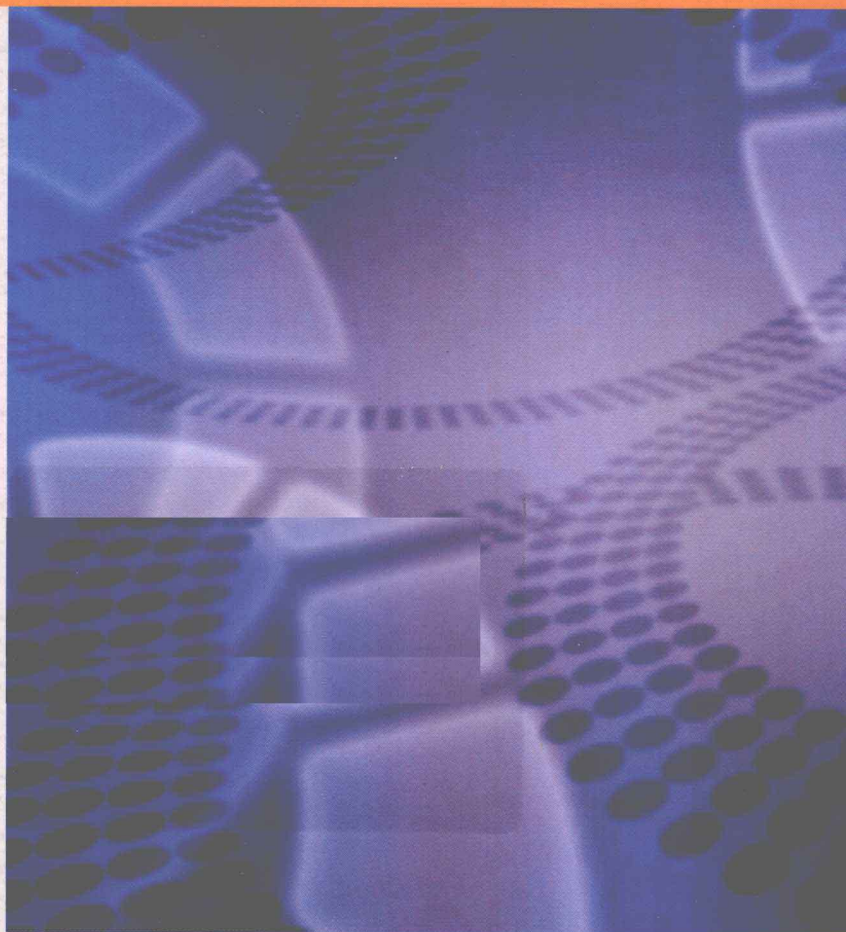


卢培利 艾海男 著
张代钧 何强

废水COD组分表征方法体系 构建与应用



科学出版社

废水 COD 组分表征方法体系 构建与应用

卢培利 艾海男 著
张代钧 何 强

科学出版社

北京

前 言

近几十年来，以废水净化处理、回用为目的的各种新型处理工艺竞相出现。这些工艺总体分为两大类：第一类是针对城市污水提出的各种工艺（其中以活性污泥法为主）；第二类是针对各种工业废水特性而提出的工业废水处理工艺。尽管这些工艺看似各不相同，但它们都遵循着一个原则，即均是基于处理对象的基本组成成分及特性提出的，这是废水处理工程最重要的前提。就废水来说，其水质特性受到多种因素的影响，如社会因素、经济因素等。不同国家、不同城市，甚至相同城市的不同污水处理厂的进水水质必然存在着明显差异。这种差异决定了各城市污水处理厂在主要生物处理工艺基本相同的情况下，运行模式、微生物种类、附加处理单元等存在区别。

纵观现今的废水生物处理工艺，如 SBR、氧化沟、A²/O 等，其实质均是以活性污泥法为基础，按照废水的水质特性人为地把一系列单元操作按照特定的方式组合起来。国际水协（IWA）提出的活性污泥模型（ASMs）详细描述了各种污染物在反应池或单元操作中物理、化学和生物化学转化过程，成为废水生物处理工艺设计、运行控制和管理的的重要手段，并已广泛应用。而应用 ASMs 对污水处理厂进行模拟优化需要预先掌握该污水处理厂的一些基本参数，主要包括以下几个方面：①工艺结构：工艺流程、各单个反应器及连通管道的物理尺寸、流动模式（活塞流或完全混合等）、回流设置和剩余污泥的排放等。②运行数据：进水流量、控制变量和响应变量。③进水水质：模型的基本组分。④模型化学计量学和动力学参数等。在以上须知条件中，有关污水处理厂的设计和运行方面的参数是具备的，关于 ASMs 中的化学计量学和动力学参数都有典型值，而进水水质等模型组分的定量表征目前不管是在污水处理厂的常规分析，甚或专业研究都存在着相当大的难度。这就使得活性污泥系列模型的推广受到了极大的限制，成为其发展的一个瓶颈。

ASMs 组分包括 COD 组分、含氮组分以及含磷组分三大类。含氮组分主要以氨氮和硝态氮为主，含磷组分主要为正磷酸盐，这已经为研究者所公认。而 ASMs COD 组分是根据其在生物反应池所经历生物代谢过程及其动力学特性对总 COD 的组成进行划分。因此，活性污泥模型（进水）组分表征重点是 COD 组分表征。

理论和实践证明，不同 COD 组分具有不同的生物降解特性，在生物反应池中所经历降解过程不同，并且相互影响。相同的 COD 总量但组成不同时其处理

去除效果也不同。虽然活性污泥系列模型已提出 20 多年，但模型组分的定量表征方法研究一直未得到系统化的发展，某些组分尚缺乏科学的表征方法；对同一组分的不同测试方法之间亦缺乏全面的对比研究，对其测试结果的准确性、相关性仍不清楚；再者，已有的一些方法过于复杂，对人员和仪器要求很高，在实际废水处理厂实施较为困难。因此，废水的 COD 组分表征已经成为当前水科学领域的一个亟待解决的问题。

本书是对张代钧教授课题组多年来在该领域的研究工作成果的梳理和总结，注重方法体系的完整性和系统性，并力求兼顾理论与实践，紧密结合国内外相关领域的最新研究进展与观点。除本书作者外，曹海彬、张欣、王华、江伟、汪林、张文阁、张爽、李振亮、许丹宇、郭丽莎等研究生参与了部分研究工作。全书共 7 章，第 1 章全面分析了活性污泥模型的发展历程及推广应用存在的问题；第 2、5、7 章较系统地介绍了 COD 组分表征的物化方法、废水中活性微生物组分表征方法，以及废水 COD 组分表征方法体系的实际应用；第 3、4、6 章系统介绍了呼吸仪同时表征快速易降解 COD 组分及慢速可降解 COD 组分的方法，以及废水中低浓度 VFA 组分的滴定测量方法。全书由张代钧教授和何强教授审定。研究工作得到了国家自然科学基金项目（50578166，50778183，50908241）和国家水体污染控制与治理科技重大专项三峡项目课题三（2009ZX07315-002）的资助，在此一并感谢。

由于作者水平有限，书中疏漏和不妥之处在所难免，恳请有关专家和广大读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 问题的提出	1
1.2 活性污泥模型	3
1.3 废水生物处理中的呼吸测量技术	9
1.4 废水 COD 组成及其组分划分	12
1.5 废水 COD 组分测试方法	19
参考文献	37
第 2 章 废水 COD 组分的物化表征方法	45
2.1 实验方法与程序.....	46
2.2 滤膜材料对过滤结果的影响.....	47
2.3 4 种物理化学分离方法的比较	49
2.4 对物理化学方法的综合评价.....	54
2.5 本章小结.....	56
参考文献	57
第 3 章 快速和慢速可生物降解 COD 组分表征	59
3.1 混合呼吸仪 COD 表征性能评估	60
3.2 RBCOD 和 SBCOD 的呼吸法表征	66
3.3 短期 BOD 测试和长期 BOD 测试的相关性	78
3.4 本章小结.....	85
参考文献	87
第 4 章 废水中低浓度 VFA 的九点滴定测量方法	89
4.1 九点 pH 滴定测量方法描述	90
4.2 九点 pH 滴定法的评估与应用	94
4.3 本章小结	101

参考文献	101
第 5 章 废水中活性微生物 COD 组分表征	103
5.1 方法描述	103
5.2 两种方法的应用与比较	105
5.3 本章小结	110
参考文献	110
第 6 章 废水 COD 组分表征方法体系构建	112
6.1 概述	112
6.2 废水 COD 组分表征标准化方法体系	114
6.3 本章小结	119
参考文献	119
第 7 章 废水 COD 组分表征方法体系的应用	120
7.1 城市污水处理厂进水 COD 表征	120
7.2 基于仿真模拟的污水处理厂调控策略研究	134
7.3 本章小结	162
参考文献	163

第 1 章 绪 论

1.1 问题的提出

废水处理工程是人为地把一系列单元操作/过程按照特定的方式组合起来形成的以去除废水中各种污染物质为目的的复杂系统。自 20 世纪中后期以来，系统模拟仿真就被作为认识、设计和控制废水处理系统的重要工具而广泛应用。图 1-1 概括了对一个典型的污水处理厂进行仿真模拟所必要的条件^[1]，其中有关各单元操作/单元过程的数学模型是首要条件，其他条件都是为这些模型的应用服务。目前，一个完整的城市污水处理厂几乎所有的单元操作/单元过程都有对应的数学模型，如滴滤池模型^[2,3]、生物转盘模型^[4]和其他类型的生物膜模型^[5~10]、厌氧消化模型^[11,12]、活性污泥模型（activated sludge models, ASMs）^[13~16]、流量分配器模型、均质池模型、隔栅井模型、泵站模型等^[17]。

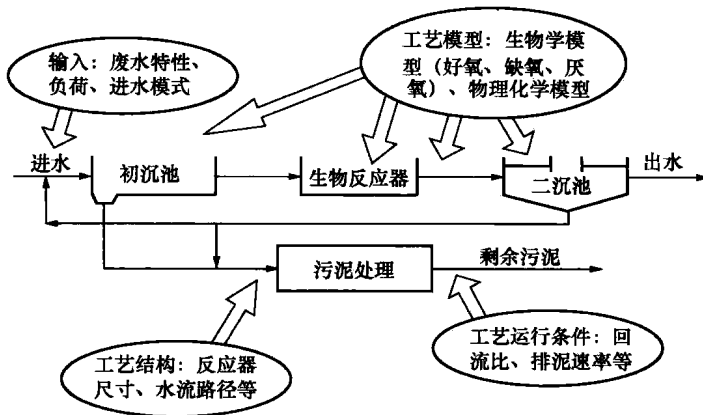


图 1-1 废水处理工艺仿真的必要条件

近年来，ASMs 在各种仿真器上的实现已经对活性污泥系统的设计方法的发展产生了重大影响。它作为一种重要科学方法广泛应用于评估工业化污水处理厂流量、负荷和运行方式改变对运行效果的影响以及优化污水处理厂改造方案。在操作人员的培训方面，通过使用模型进行仿真训练，使操作人员在输入条件、系统结构和运行策略的变化对污水处理系统行为的影响方面获得直接的经验。起初面向城市污水处理开发的活性污泥模型已经用于工业废水处理过程的模拟^[18,19]。

应用 ASMs 模拟大型污水处理厂需要的参数包括以下几个方面：①有关污

水处理厂的数据：工艺流程（管道、通道、回流管道和旁通管道等）、各种反应器及管道的物理尺寸、流动模式（活塞流、完全混合反应器）、回流和排泥等；②污水处理厂运行数据：入流量、控制变量和响应变量；③进水水质：模型的基本组分；④模型化学计量学和动力学参数等。其中关于污水处理厂设计和运行方面的数据比较容易获得，而有关进水水质的模型组分的确定存在相当大的难度。考虑到废水的 COD 由各种物理化学性质各异的有机物组成，不同性质的污染物在废水处理系统中通过发生不同的物理、化学和生物化学反应而得到去除，传统的 COD 和 BOD 这类集总性参数已经不能满足这种对污染物及其去除过程进行差异化描述的要求，ASMs 根据污染物的生物化学转化机理和生物降解特性的差异，把废水中的 COD 依据污染物的溶解性、可生物降解性和降解速率划分为一系列模型组分，对作用在不同组分上的机理加以区分，包括溶解性惰性 COD 组分 S_I 、颗粒型惰性 COD 组分 X_I 、快速易生物降解 COD 组分 RBCOD（包括可发酵 COD 组分 S_F 和挥发性脂肪酸组分 S_A ）、慢速可生物降解 COD 组分 SBCOD，以及微生物细胞 COD 组分 X_B 。这些模型对于进水 COD 组分的划分已经超出污水处理厂日常测试范围，甚至对于在实验室从事专门研究的专业人员也并非易事，所以专门的废水表征成为一项必需的工作。

基于仿真模拟的污水处理厂设计和优化的可靠性取决于经过良好校正的模型和对模型参数的准确估计。研究表明，对于处理城市污水的活性污泥系统，由于污泥微生物种群结构和生物化学反应的相似性，不同系统的 ASMs 动力学和化学计量学参数并没有非常明显的差异，模拟结果对多数参数并不敏感^[20,21]。对于绝大多数化学计量学系数和动力学参数，一般可以取模型推荐的典型值。但是，如图 1-2 所示，废水的性质受到多种因素的影响，决定了水质参数具有特异性。不同国家、不同城市，甚至相同城市的不同污水处理厂的进水水质必然存在

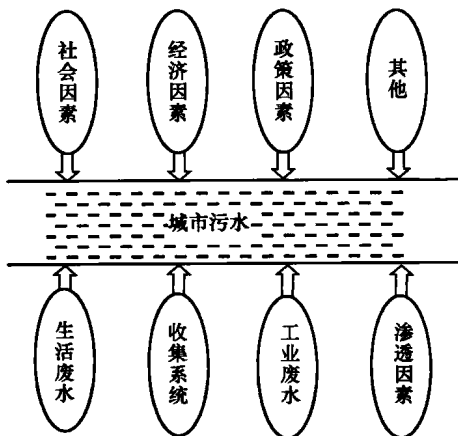


图 1-2 影响城市污水性质的主要因素

明显的差异。在主要生物处理工艺基本相同（活性污泥法）的情况下，这种差异是不同城市污水处理厂之间最本质的区别并且能够在实际的污水处理厂中被各种微生物和处理设施自动识别而加以分别对待。在活性污泥系统模拟中，水质组分及其差异必须以数值的形式输入到 ASMs 中，这就要求对所模拟的城市污水的水质组分进行必要的分析测试而不能照搬其他地方的缺省数据。

在活性污泥 1 号模型提出后的 20 多年，大量的研究致力于废水 COD 组

分表征方法的开发^[22~29]。但大部分工作主要集中于单个组分的表征方法,而非建立面对全部 COD 组分的标准化的表征方法体系。同一组分的不同测试方法的应用致使模拟仿真结果缺乏可比性。荷兰应用水研究基金会(Stichting Toegespast Onderzoek Waterbeheer, STOWA)曾提出了综合的废水 COD 组分表征程序^[30]。但是,这套方法是基于物理化学方法。在模型和软件已在国内外被大量应用的背景下,活性污泥模型 COD 组分表征已成为国际水科学技术领域亟待解决的重要科学问题。因此,国际水协(International Water Association, IWA)在 2004 年成立了一个名为“好的模拟实践——活性污泥模型应用导则”的工作组,其目标是建立国际公认的工作框架以促进模拟更直接和系统化,特别是对于工程实践人员和咨询人员(http://www.modeleau.org/GMP_TG/)。2009 年,这个工作组发布了其工作进展,公布了对活性污泥模型在全球应用情况调查的结果,把缺乏简单实用的标准化的废水表征导则作为阻碍模型应用的主要障碍之一^[31]。开发这样的导则也成为这个工作组的重要工作目标之一。

在我国结合自己的实际情况进行废水 COD 组分表征标准化方法研究与应用,将会大力推动我国这方面研究向系统化、全面化和规范化的方向发展,为活性污泥模型的研究和应用提供必要的基础。标准化的城市污水 COD 组分表征方法的建立,对于活性污泥模型的研究开发和推广应用起到一个基础公共平台的作用,也能使我们对我国废水中有机物的组成和分布特性有更深入、更透彻的了解,为城市污水处理厂的日常运行管理提供更多有价值的信息。

1.2 活性污泥模型

20 世纪 50 年代后期,国外一些学者引入化工领域的反应器理论及微生物学的生物化学反应理论,在以米-门公式为基础的 Monod 方程的基础上,将基质降解与微生物生长之间的关系用数学模型来表示,其中最具有代表性的是 Eckenfelder 模型、Mckinney 模型和 Lawrence-McCarty 模型^[32]。

虽然这些模型基本满足了活性污泥工艺设计的要求并得到了应用,但大量的实验和运行数据证实,这类模型不能很好地体现活性污泥法的许多典型工艺特点,无法描述系统的瞬变响应过程,而且由于模型只考虑了废水中含碳有机物的去除,其适用范围受到限制,尤其是不能应用于活性污泥系统的动态模拟和运行控制研究。另外,随着排水氮磷标准的日益严格,污水处理厂必须脱氮除磷,这对用于指导城市污水处理厂设计和运行管理的活性污泥法数学模型提出了新的要求。为适应这种需要,原国际水污染研究与控制协会 IAWPRC(曾改名为国际水质协会,IAWQ;现改名为国际水协,IWA)从 1983 年起组织了丹麦、瑞士、荷兰、南非和日本等多个国家的专家,成立了废水生物处理厂设计运行数学模拟国际工作组,对活性污泥模型进行开发研究,分别于 1986 年、1995 年和 1999 年陆续推出了 4 套活性污泥模型。IWA 的 ASM_s 最显著的特点是用矩阵的形式

来描述污水中各组分的变化与各生物学过程之间的化学计量学与动力学关系，使活性污泥系统中复杂的生物化学反应过程更加直观；对于每一个过程都应用了物质平衡原理，建立了碳、氮、磷、总悬浮固体和碱度的平衡，大大减少了建模所需的参数。这两大特点也为计算机技术的引入和相关软件的开发奠定了坚实的基础，提高了模型的实际应用价值。下面重点以活性污泥 1 号模型（activated sludge model No. 1, ASM1）为例，介绍 IWA 提出的系列 ASMs。

1.2.1 活性污泥 1 号模型

IWA 于 1986 年在已有各种废水生物处理数学模型的基础上提出了 ASM1^[13]。ASM1 主要包括碳氧化、硝化和反硝化等 8 个反应过程，包含异养型和自养型微生物、硝态氮和氨氮等 12 种物质及 5 个化学计量参数和 14 个动力学参数，不包含磷组分及其相应转化过程。

1. ASM1 的 Petersen 矩阵

大部分生物过程模型采用一种标准的矩阵形式——Petersen 矩阵，如表 1-1 所示^[17]。

表 1-1 Petersen 矩阵示例

j 过程 \ 组分 i	1 X_B	2 S_S	3 S_O	过程速率 ρ_j [M/(L ³ ·T)]
1 生长	1	$-\frac{1}{Y}$	$-\frac{1-Y}{Y}$	$\frac{\hat{\mu} S_S}{K_S + S_S} X_B$
2 衰减	1		-1	$b X_B$
表观转化速率 [M/(L ³ ·T)]	$r_i = \sum_j r_{ij} = \sum_j v_{ij} \rho_j$			动力学参数： 最大比生长速率 $\hat{\mu}$
化学计量参数： 产率系数 Y	微生物 [M(COD)/L ³]	基质 [M(COD)/L ³]	氧气 [M(COD)/L ³]	半速率常数 K_S 比衰减速率 b

注：表中 M、L、T 分别表示质量、长度和温度。

在表 1-1 的矩阵中，第 1 行，以下标 i 表示，列出了模型所有的组分或状态变量，即 X_B 、 S_S 和 S_O 。每一个组分对应一列，在这些列的最后一行标出了组分的名称和单位。在组分行以下列出了会引起组分变化的重要的生物反应过程，以下标 j 表示，每一个过程所在行的最后一列是该反应对应的反应速率。表的右下角是所有动力学参数的定义。

组分之间的化学计量学参数列在表的左下角。过程行和组分列的交叉处是组分在对应过程中的化学计量关系，即 v_{ij} 。如果一个过程不引起某个组分的变化，则对应处为空，表示计量关系为 0。一个组分在某个过程中的转化速率 r_{ij} ，是化学计量系数和过程速率的乘积 $v_{ij} \rho_j$ ；总的净转化速率 r_i ，是它在各个反应过程中的转化速率之和，即 $r_i = \sum_j r_{ij} = \sum_j v_{ij} \rho_j$ 。

国际水协活性污泥模型都遵照 Petersen 矩阵的这种基本原理，ASM1 的矩阵见表 1-2。

表 1-2 活性污泥 1 号模型矩阵

组分 <i>i</i> <i>j</i> 工艺过程	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	反应速率 ρ_i [M/(L ³ ·T)]
	S _i	S _s	X _i	X _s	X _{BH}	X _{BA}	X _P	S _O	S _{NO}	S _{NH}	S _{ND}	X _{ND}	SALK	
1 异养菌好氧生长		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$f_H \left[\frac{S_s}{K_S + S_s} \right] \left[\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right] X_{BH}$
2 异养菌缺氧生长		$-\frac{1}{Y_H}$			-1			$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$f_H \left[\frac{S_s}{K_S + S_s} \right] \left[\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right] \left[\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] \eta_g X_{BH}$
3 自养菌好氧生长						1		$\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$			$\frac{i_{XB}}{14}$	$f_A \left[\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right] \left[\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right] X_{BA}$
4 异养菌衰减				$1-f_P$	-1		f_P							$b_H X_{BH}$
5 自养菌衰减				$1-f_P$		-1	f_P							$b_A X_{BA}$
6 溶解性有机氮氧化										1	-1		1/14	$k_a S_{ND} X_{BH}$
7 絮凝有机物水解		1		-1										$k_h \frac{X_s}{X_{BH}} \frac{X_s}{X_{BH}} \left[\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right] + \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{BH}$
8 絮凝有机氮水解														$\rho_i (X_{ND}/X_s)$
$r_i = \sum_j r_{ij} = \sum_j v_{ij} \rho_j$														
表观转化速率 [M/(L ³ ·T)]														
Y _H —异养菌产率; Y _A —自养菌产率; f _P —颗粒性衰减产 物比例; X _{BH} —N在生物 量和颗粒产物中的比例	可溶性 惰性有 机物 [M(COD) /L ³]	易生物 降解 基质 [M(COD) /L ³]	颗粒性 惰性有 机物 [M(COD) /L ³]	快速可 生物降 解基质 [M(COD) /L ³]	异养活 性生物量 [M(COD) /L ³]	自养活 性生物 量 [M(COD) /L ³]	生物衰 减颗粒 性产物 [M(COD) /L ³]	氧 (-COD) [M(COD) /L ³]	硝酸盐 和亚硝 酸盐氮 [M(N) /L ³]	NH ₄ ⁺ +NH ₃ 氮 [M(N) /L ³]	溶解性 可生物 降解有 机氮 [M(N) /L ³]	颗粒性 可生物 降解有 机氮 [M(N) /L ³]	速度/ 摩尔 单位	动力学参数: f _H , K _S , K _{O,H} , K _{NO} , b _H —异养生长与衰减; f _A , K _{NH} , K _{O,A} , b _A —自养生长与衰减; η _g —异养菌缺氧 生长的校正因数; k _a —氧化; η _h —缺氧 水解的校正因数; k _h , K _X —水解

注: 表中 M, L, T 分别表示质量、长度和温度。

2. ASM1 的组分

1) COD 组分

在 ASM1 中，总 COD 依据生物可降解性、生物降解速率、可溶解性和变化性划分为 7 个组分，如图 1-3 所示。

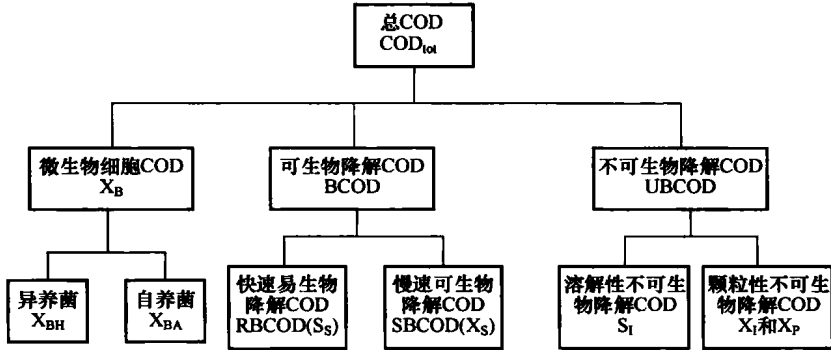


图 1-3 ASM1 中的 COD 组分

2) 氮组分

与含碳物质类似，依据可生物降解性、降解速率和可溶解性进行如图 1-4 所示的划分。

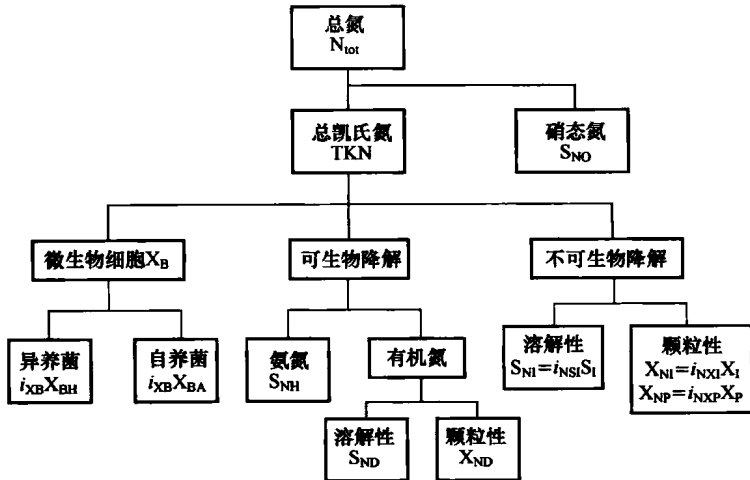


图 1-4 ASM1 中的氮组分

3. ASM1 的过程

ASM1 主要定义了 4 个生物过程：微生物的生长、微生物的衰减、有机氮的

氨化，以及颗粒性有机物的水解。基于死亡-再生机理的ASM1中基质在各个生物反应过程中的流动情况如图1-5所示^[33]。

1.2.2 活性污泥模型2号模型

IWA于1995年推出ASM2^[15]。该模型沿用了ASM1的矩阵表述形式和物质平衡计算两大特点，引入聚磷微生物（phosphorus accumulation organisms, PAOs），将生物和化学除磷过程纳入模型中。ASM2共有19种组分、19个生物化学反应过程、22个化学计量系数和42个动力学参数。但由于至今对生物除磷的机理还未完全明了，ASM2的应用还存在一些限制，如适用pH范围是6.3~7.8，适用温度范围是10~25℃，发酵及厌氧水解过程对PAOs超量摄磷的影响还需作进一步研究等。因此，ASM2还不能说是一个很成熟的模型。但它是活性污泥模型发展的一个突破，为模型发展和完善提供了基点。1999年推出的ASM2d就是对ASM2的一次完善，主要考虑了反硝化除磷过程^[14]。

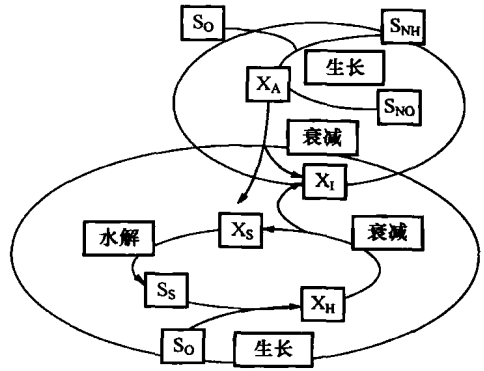


图1-5 ASM1中的基质流

1.2.3 活性污泥模型3号模型

活性污泥3号模型（ASM3）于1999年推出^[16]，不包括除磷过程，该模型与ASM1的区别体现在：

(1) 采纳了有机物的贮存-代谢机理，在细胞衰减方面沿用内源呼吸理论^[23]（图1-6），假定胞内贮存物（ X_{STO} ）是异养菌生长的唯一基质，使模型大大简化。

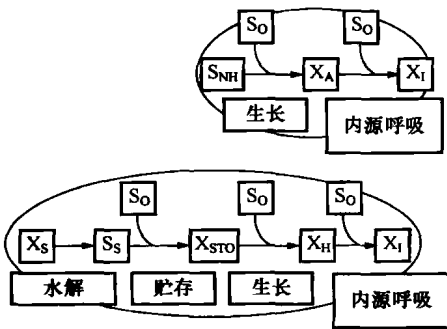


图1-6 ASM3中的基质流

(2) 将水解过程加以简化，从而减弱了水解作用对耗氧速率和反硝化速率的控制作用。

(3) 综合考虑了环境条件对生物衰减过程的影响，将衰减过程细化，使其更适应环境条件。

(4) 考虑到生物体自身氧化的同时伴随着其胞内贮存物的氧化，并认为其氧化速率大于微生物自身氧化速率。

(5) 在ASM3中，溶解性和颗粒性

组分可以用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤器很好地区分辨别,而在 ASM1 中, X_S 可能会被留在滤出液中。

1.2.4 活性污泥模型仿真工具

活性污泥模型是建立在详细的组分和过程划分基础上的模型,这种做法在提高了模型的完整性和准确性的同时,不可避免地增加了模型的复杂程度。因此,必须借助计算机技术才能对这些模型加以应用。目前,已经有多种商业化的仿真工具可以运行国际水协的 ASMs,表 1-3 列出了其中较为常用的商业化软件^[34~36]。这些软件对活性污泥模型的应用和推广起到了很大的促进作用。

表 1-3 常用商业化活性污泥模拟软件

名称	性能	开发商
SSSP	执行 ASM1	Jr Leslie Grady CP, Environmental Systems Engineering, Rich Environmental Research Lab., Clemson University, Clemson, SC 29643-0919 USA
EFOR	执行 ASM1 和一个沉淀池模型	Jan Peterson, I Kruger A/S, Gladsaxevej 363, DK2860 Soborg, Denmark
ASIM	执行 ASM1 和 ASM2 及其他模型	Willi Gujer, EAWAG, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology, CH-8600 Dübendorf, Switzerland
GPS-X	执行 ASM1 和 ASM2 及其他单元	Hydromantis, Inc., 1685 Main St. West, Suite 302, Hamilton, Ontario L8S 1G5 Canada
SBRSIM	执行用于 SBR 反应器的 ASM1	Jürgen, Oles, Technical University, Hamburg Harburg, Eissendorfer, Strasse 42, 2100, Hamburg 90, Germany
SIMBA	执行 ASM1 和 ASM2 及其他模型	IFAK 研究开发, Otterpohl Wasserkonzepte 发行
BioWin	执行 ASM1 的修改版和沉淀池模型、污泥处理模型	Ontario, Oakville, Envirosim Associate Ltd., Vancouver BC, Reid Crowther & Partner Ltd.
STOAT	执行 ASM1、ASM2、ASM2d、ASM3 和其他模型	Wiltshire Swindon WRc, England
WEST	执行去碳、脱氮除磷、沉淀等过程的模拟	Hemmis NV, Belgium

1.3 废水生物处理中的呼吸测量技术

活性污泥法是利用活性污泥中微生物的生理代谢活动来去除废水中的污染物，其中含碳有机物和氨氮的去除都要消耗氧气。氧利用速率（oxygen uptake rate, OUR）是好氧微生物单位时间和体积内消耗的氧气的质量，这一指标把微生物的生长和底物的消耗直接联系起来。以 OUR 为变量可以建立活性污泥系统中各反应底物与微生物之间的数量关系，分析主要反应过程的动态特性^[37]，可用于城市污水组分测试、化学计量学和动力学参数的识别与校核、好氧活性污泥工艺运行状态的监测和控制等。呼吸测量就是测量和解析活性污泥 OUR 的一类技术方法。从最初的瓦勃氏呼吸仪发展至今，已经有多种呼吸仪产品，有些具有较高的测试频率，适合于动态瞬变过程研究，而另一些则侧重于总 BOD 的测量。但是，就其基本原理，可以按照被测氧气所在介质的特点划分为测量气相中的氧气浓度和测量液相中的溶解氧浓度两种类型^[23]。

1.3.1 测量气相氧气浓度（压力）的呼吸测量技术

测量气相中氧气浓度（压力）变化来间接反映活性污泥微生物耗氧状况的呼吸测量技术是比较特殊的一类，如 Merit20 型呼吸测定仪和 Bioscience 公司的 BI-2000 型电解质呼吸仪。这些呼吸仪一般由反应器、电解产氧单元、CO₂ 捕捉器和相关软件组成。活性污泥与水样在密闭的反应器中混合，发生生化反应消耗氧气产生 CO₂，CO₂ 被装有 KOH 溶液的捕捉器吸收引起反应器内气压下降，压力传感器探测到这种变化并接通电解产氧单元电源，电解产生氧气补充被消耗的氧气，维持反应瓶气压。通过计量电流量可计算产生的氧气量，就能得到试样的总 BOD 和 OUR 变化曲线。这类呼吸仪由于自身基本原理的限制而不可能具有太高的测试频率，一般至少需要几分钟的采样间隔。因此，该类呼吸仪适用于长期的总 BOD 的测量，而不适合于动态过程研究。

1.3.2 测量液相溶氧浓度的呼吸测量技术

现实应用最多的呼吸测量技术是用溶解氧电极测量液相中的溶解氧浓度，通过对液相中的溶解氧作物料衡算来得到 OUR：

$$\frac{dS_0}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{0,\text{in}} - S_0) + K_L a(S_0^* - S_0) - r_0 \quad (1-1)$$

式中， $S_{0,\text{in}}$ 、 S_0 为流入和流出反应器的溶解氧浓度，mg/L； S_0^* 为液相中实际的溶解氧浓度和饱和溶解氧浓度，mg/L； Q 为混合液流量，m³/h； V 为反应器体积，m³； $K_L a$ 为曝气设备的氧传质系数，1/h； r_0 为微生物的氧利用速率

(OUR), mg/(L · h)。

等式 (1-1) 左边表示液相中溶解氧浓度变化速率。等式右边第 1 项为传输项, 表示由液体流动带入的溶解氧; 第 2 项为曝气项, 表示由充氧设备引入的溶解氧; 第 3 项为微生物消耗的溶解氧。

在实际应用中, 根据呼吸仪的具体设计, 可能没有传输项或曝气项, 也可能这两项都没有。根据气相和液相的流动状态, 又可以把这类呼吸测量技术分为以下 4 种。

1. 静态气相-静态液相

所谓静态气相-静态液相是指在实验期间反应系统与外界没有物质交换, 因此, 方程 (1-1) 可以简化为

$$\frac{dS_o}{dt} = -r_o \tag{1-2}$$

这种呼吸测量技术最典型代表就是常用的批式 OUR 测定仪, 在密闭的反应器中测量溶解氧浓度随时间的下降^[38~42]。为避免外来氧气的干扰, 反应器必须密闭且被液体充满, 如图 1-7 所示。但有学者认为即使反应器敞口, 液体表面大气复氧也可以忽略^[43]。Wentzel 等^[23]采用在液面覆盖塑料小球的方式来限制气液界面的氧气传递 (图 1-8), Gernaey 等^[44]则通过减小敞口面积的方式来达到这一目的。

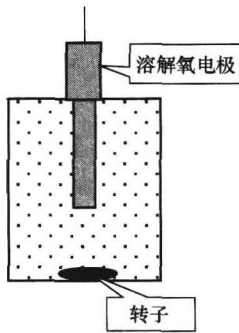


图 1-7 密闭型批式呼吸仪示意图

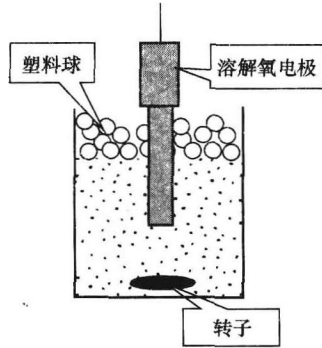


图 1-8 敞口批式呼吸仪示意图

没有外界的氧气传递使这种呼吸仪的原理简单, 但存在可能由于反应器内溶解氧浓度过低而限制微生物活性的问题。因此, 这种呼吸设备常用于高基质浓度、低微生物浓度 [高 S(0)/X(0)] 的情况。然而, 这种情况下的污泥行为不能代表工业化污水处理厂的实际情况 [低 S(0)/X(0)]。特别是在活性污泥动力学研究中, 相关实验都是在非常低的 S(0)/X(0) 条件下进行, 一方面为忽略微生物的生长来简化 OUR 曲线的解析, 另一方面为获得更多的参数信息。Watts

等^[45]提出采用定期重新曝气的方法避免溶解氧的限制, Ellis 等^[46]建议通过纯氧或加压来使污泥样品过饱和以获得更高的初始溶解氧浓度。但这些做法会使微生物所处的环境不同于其正常生存环境, 并且, 还要采取密闭措施防止氧气由过饱和的液相向气相传递。

Dircks 等^[47]对密闭型批式 OUR 测试仪进行了改进, 当反应器内溶解氧浓度低于某个最小值或混合液的停留时间超出了预设的最大值时, 就对混合液更新。

各种静态气相-静态液相呼吸仪由于需要经历预曝气—测量这样一个周期, OUR 的测试频率较低, 不适用于活性污泥动力学研究^[48]。

2. 流动气相-静态液相

流动气相-静态液相呼吸仪是指连续向反应体系中充氧(图 1-9)。由于其避免了氧气的限制, 可以用于更高微生物浓度的情况^[49], 并缩短了实验时间。液相中溶解氧的平衡方程为

$$\frac{dS_o}{dt} = K_L a(S_o^* - S_o) - r_o \quad (1-3)$$

由方程(1-3)可以看出, 如果曝气项 $K_L a(S_o^* - S_o)$ 过大, 将会使混合液中氧气浓度的动态变化不明显, 过高的搅拌强度也会增加测量噪声。因此, 如何优化曝气以获得最可靠的 OUR 是使用中的关键和难点。另外, $K_L a$ 这一参数也不容易准确测量。

比利时 Gent 大学 Microbial Ecology 实验室开发的 RODTOX (rapid oxygen demand and toxicity tester) 呼吸测量仪就是采用这种原理^[50]。

3. 静态气相-流动液相

曝气混合液连续流过密闭的呼吸反应器, 测量进口和出口的溶解氧浓度, 对反应器建立如下的溶解氧物料平衡方程即可计算出 OUR:

$$\frac{dS_o}{dt} = \frac{Q}{V}(S_{o,in} - S_o) - r_o \quad (1-4)$$

使用这种原理进行呼吸测量不需要参数 $K_L a$ 。混合液在反应器内的停留时间 (V/Q) 需要精心选择以避免出现溶解氧浓度过低、微生物反应受限的情况。这种呼吸仪的缺点是相差较小的进、出口溶解氧浓度需要用两个不同的溶解氧电极来测定, 电极漂移可能引起 OUR 数据的误差。为此, Spanjers^[51]提出通过频繁周期性改变混合液流向来实现利用一个溶解氧电极测定进、出口溶解氧浓度

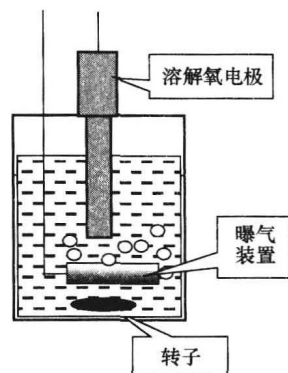


图 1-9 流动气相-静态液相呼吸仪示意图