DOI:10.19789/j.1004-9398.2015.03.017

基于活性污泥模型的COD组分划分及测定研究进展

胡玮璇 王晓燕

(首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048)

摘 要

作为水体中一个重要的而且能较快测定的有机物污染参数,传统的COD指标因不能区分生物降解性质不同的各种有机物而需要进一步划分.文章对COD组分的划分来源,即活性污泥模型的发展进行简要概括,论述了活性污泥模型中的一类COD相关参数,着重介绍了水质指标COD各组分的划分种类方法,并对各组分的测定方法进行了总结.最后对新型仪器在COD组分划分测定中的应用前景进行了展望.

关键词: 活性污泥模型,COD组分,测定方法.

中图分类号: X52

0 引 言

城市污水是一个异常复杂的体系,很难从污染物种类上对其性质进行定量表述,因此城市污水性质的表征一直是许多研究的主题和必要起点[1].组分划分为深入认识城市污水的性质提供了思路和方法,同时活性污泥模型的应用也需要建立在富有意义的基质和生物固体组分基础上.传统的COD等指标因不能区分生物降解性质不同的各种有机物而需要进一步划分[2].目前的COD组分的划分多来自于活性污泥模型中的一类参数.

1 COD组分划分依据

活性污泥模型(The Activated Sludge Model, ASM)是利用数学模型来表述废水中各种污染物质与废水处理系统中微生物之间的复杂生物化学反应过程.它不仅有助于新建废水处理系统的设计和优化运行管理,而且对现有废水处理系统的处理能力或功能扩增起重要作用[3].20世纪后期,活性污泥法有了很大发展,但是在生物处理理论深度这个方面,却还做得远远不够,随着活性污泥法的过程日趋复杂,活性污泥法去除营养物质氮磷,开展数学模型的研究十分必要,因为其可以帮助我们更深刻地认识所做相关研究的现象和规律[4].

针对这一趋势,1983年原国际水污染研究与控制协会IAWPRC(即现国际水协会,IWA)成立了活性污泥通用模型国际研究小组,在已有的各种活性污泥数学模型发展的基础上,分别于1987、1995、1999年推出了活性污泥1号(ASM1)、2号(ASM2)、3号(ASM3)模型.这三个模型为COD组分划分提供了主要依据.期间模型组推出了ASM2的修正模型ASM2d,并与2001年在ASM3的基础上推出了EAWAG Bio-P模型.活性污泥模型的发展可以简要概括为下图1.

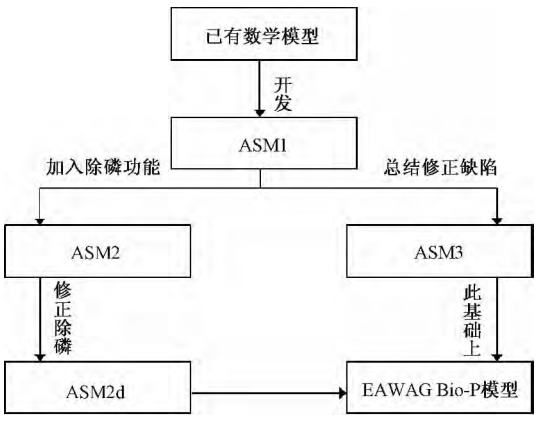


图1 活性污泥模型发展简图

活性污泥1号模型(ASM1),包括13种组分、8个过程、5个化学计量常数和14个动力学参数.

收稿日期: 2014-02-28

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

它可以很好地描述进水水质特性、系统运行参数以及污水系统的构造状况. ASM1 推出以来在欧美得到广泛应用,但它未包含磷的吸收及释放过程,无法模拟活性污泥处理中除磷部分,限制了其进一步应用.

针对此问题,IAWQ 专家组于 1995 年推出了 ASM2,包含了 ASM1 的所有工艺过程,含有 19 种组分、19 种反应、22 个化学计量系数及 42 个动力学参数. 在 ASM2 的 19 个组分中引入发酵过程,将溶解性快速可生物降解有机物分为发酵产物和可发酵的易生物降解有机物; 新增了反硝化产物、无机可溶磷、金属氢氧化物、金属磷酸盐、聚磷菌、聚磷菌细胞内贮藏的有机物质、无机物质、总悬浮固体.

从 ASM1 到 ASM2 的最显著的变化是使所描述的生物有了细胞内部构造,而不再简单地用生物总量来表示. 然而,ASM2 不区分个体细胞的组成,而是考虑微生物的平均组成. 但是 ASM2 中关于生物除磷的描述介于对复杂的生物除磷机理和简单的实用模拟之间. 随着对生物除磷机理的认知,生物除磷已不再是简单的聚磷菌厌氧释磷和好氧吸磷,而是聚磷菌与非聚磷异养菌在厌氧、缺氧、好氧条件下的共同作用. 因此在随后的 ASM2d 中又加入了聚磷菌在缺氧条件下的生长过程.

IAWQ 又于 1999 年推出 ASM3,它不以水解作用为重点,更深入考虑了胞内存贮过程,并考虑环境因素对衰减过程的修正,把溶解性、颗粒性有机氮的降解与微生物的水解、衰减和生长结合在一起. 其中含有 13 种组分、9 个反应过程[5].

COD 的组分划分则来自于这些模型中的组分. 各模型中与 COD 相关的组分如下表 1.

表 1　活性污泥模型中的 COD 相关组分

模型中涉及到的 COD 相关组分				模型分类				
序号			组分定义	A1	A2	A2d	A3	EA
溶解性	1	S_I	可溶性惰性有机物(mgCOD/L)	√	√	√	√	√
	2	S_S	可溶性易生物降解有机物(mgCOD/L) ②	√	√	√	√	√
	3	S_A	发酵产物(mgCOD/L)	×	√	√	×	×
	4	S_F	可发酵、易生物降解有机质(mgCOD/L)	×	√	√	×	×
颗粒性	5	X_I	颗粒性惰性有机物(mgCOD/L)	√	√	√	√	√
	6	X_S	颗粒性易生物降解有机物(mgCOD/L)	√	√	√	√	√
	7	X_{BH}	异养微生物(mgCOD/L) ④	√	√	√	√	√
	8	X_{BA}	自养微生物(mgCOD/L) ⑤	√	√	√	√	√
	9	X_{PAO}	聚磷菌(mgCOD/L)	×	√	√	×	√
	10	X_{STO}	细胞内贮能物质(mgCOD/L)	×	×	×	√	√
	11	X_{PHA}	聚磷菌胞内贮能产物(mgCOD/L)	×	√	√	×	√
	12	X_{PP}	聚磷菌胞内聚磷(mgCOD/L)	×	√	√	×	√
	13	X_P	微生物衰亡产物(mgCOD/L)	√	×	×	×	×
	14	X_{SS}	总悬浮固体(mgCOD/L)	×	√	√	√	√
合计(组分个数)				7	12	12	8	11

2　COD 组分划分

根据各活性污泥模型涉及的组分,可得出 COD 组分目前最常用的分类方法,如下图 2.

进水总 COD 首先分为活性微生物 COD(X_B) 和有机基质 COD. 活性微生物包括自养菌 X_A、异养菌 X_H 和聚磷菌 X_P,这些组分在常规废水中含量很少经常被忽略. 但有研究表明,X_H 在进水总 COD 中占有明显比例[6].

有机基质 COD 依据其生物可降解性划分为可生物降解组分 BCOD 和不可生物降解组分 UBCOD. 由于观测到 COD 中有不可生物降解的组分存在,研究者们提出了 BCOD 和 UBCOD 的概念[7]. Dold 等提出的双基质模型中指出,根据降解速率的明显不同,废水中众多的可生物降解 COD 还可区分为明显不同的两大类,即为易生物降解 COD(S_S) 和慢速生物降解 COD(X_S)[8]. S_S 由相对较小的分子组成,很

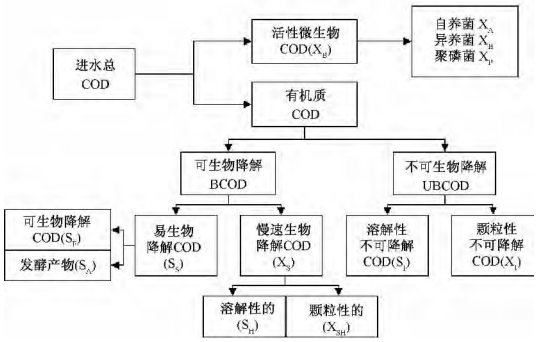


图 2　COD 组分划分

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

容易进入细胞内部并被利用. X_S 由细小颗粒物、胶体和溶解性有机大分子组成. 对于工业废水,一般三者都有. 对于生活污水,则主要是前两者. 由于胶体物质能够被活性污泥很快吸附而从液相中去除,其归宿必定与颗粒物相联系,因此模拟生物反应器可以把所有的胶体和颗粒性可降解 COD 归为 X_S [9].

不可生物降解组分 UBCOD 代表那些不能反应或反应非常慢以致其降解在污水处理系统中可忽略的物质,这部分物质依据其粒径被进一步划分为溶解性惰性物质 S_I 和颗粒性惰性物质 X_I. S_I 在活性污泥系统中不发生变化,直接流出系统; X_I 来源于进水或微生物衰减,能够被污泥捕集而通过剩余污泥排放来去除.

水质组分划分是一个不断发展的概念. 为满足模拟需要,ASM_2 [10] 把易生物降解 COD(S_S) 再次划分为发酵产物 S_A 和可发酵的易生物降解有机物 S_F [11]. 在 ASMs 中,对所有化学计量学计算,都假定 S_A 是乙酸,但事实上还包括了其它发酵产物. 实验发现主要是乙酸,其次是丙酸,有时会有丁酸和异丁酸 [12]. S_F 可由异养菌直接降解 [5]. 还有人提出将易生物降解 COD(S_S) 划分为易生物降解组分 S_{SR} 和快速水解组分 S_{SS} [13]. 慢速可生物降解 COD(X_S) 事实上包括胶态 COD 和颗粒性 COD,不区分这两者对活性污泥系统的模拟也许没有影响,但却会给初沉池的模拟带来很大误差,因胶态 COD 不可沉淀,不会为沉淀过程所去除 [9]. Ekama G A 等 [14] 提出,由于慢速可生物降解 COD(X_S) 包含了大量粒径、性质都不相同的物质,很难用一个水解速率来描述水解过程,因此需要进一步划分为快速水解 COD(X_{SS}) 和慢速水解 COD(X_{SP}). Orhon 等 [15,16] 也提出将 X_S 根据水解速率的快慢分为快速水解基质 S_{H1} 以及慢速水解基质 X_{S1}. 随着人们对污水处理过程的了解,一些研究者发现活性污泥模型对 COD 组分进行的初步划分以不能解释某些现象的发生,因此对水质组分划分的研究还要继续加深.

这样的 COD 组分划分能够用于城市污水性质的表征,从其生物可降解性并结合其物理化学性质将 COD 进行组分划分,为深入认识城市生活污水的性质提供了思路和方法.

3 COD 组分测定方法概述

3.1 S_I 的测定

Ekama 认为溶解惰性有机物质 SI 等于经过一个 SRT > 3 的活性污泥系统处理后出水中溶解性 COD [14]. SI 由各种大小的分子组成,可通过长期的溶解性 COD 试验测定. 氧化 20 d 后剩余的溶解性 COD 可认为等同于 SI. 另外,根据模型对溶解性和颗粒性的定义,可以用物化法测定 SI; 实验证明,出水中溶解性 COD 大部分是惰性的,可用来表示 SI,但需引入校正系数 [17].

考虑到出水中剩余的 S_S,Siegrist 等建议 S_I 取出水溶解性 COD 的 90% [18]; Henze 等提出,S_I 取出水溶解性 COD 减去出水 BOD 与 BOD/COD 转化系数之积 [19]; 荷兰应用与运行管理水研究基金会(STOWA) 在其导则中综合以上两方面,提出对于低负荷污水处理厂,$S_I = 0.9$COD(出水溶解性); 对于高负荷污水处理厂,$S_I = 0.9$COD(出水溶解性) $- 1.5BOD_5$(二沉出水) [20].

3.2 S_S 的测定

易生物降解 COD(S_S) 被假定为由相对较小的分子组成(VFA 或低分子碳水化合物),易进入细胞内部并引起电子受体(O_2 或 NO_3) 被利用的快速响应,涉及到异养菌的好氧生长、缺氧生长和有机物的水解三个过程,是较难测定的一个组分. 正确估计 S_S 不论在理论上还是在实践中都具有重大意义,因为它是唯一与微生物生长直接相关的参数,由此也可以计算其它组分.

S_S 的测定方法主要有好氧呼吸计量法(OUR 法) 和物理化学法两种. 目前有许多关于 OUR 法测定 S_S 的研究,是目前最常用的生物测试法,但耗费时间长. OUR 法是全程记录了活性污泥系统中基质降解的 OUR 瞬变响应,所得的 OUR 曲线包含了大量的组分信息,在得到各个组分的 OUR 曲线后利用化学计量关系来计算其浓度 [9]. 由于生物法相对比较复杂,因此提出了物理化学法. STOWA [21] 的参数测定指南中提到了这种方法. 借助滤膜或者絮凝的方法,分离溶解性 COD 和颗粒性 COD,然后用溶解性 COD 减去 S_I 即得到 S_S.

在国内的研究中,陈莉荣等对比了物化方法和呼吸测量测定 S_S 的结果,认为物化法可以代替呼吸测量法 [22]; 周雪飞等的研究却发现两种方法的结果有一定差异,然而相关性很好,S_S(OUR) $= 0.81S_S$(絮凝) [22]. 黄勇等利用批式 OUR 法测定了初沉水的 S_S,认为此法简便、可靠 [23].

3.3 X_S 的测定

有人提出用一定粒径范围的胶体来代表 Xs 并

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

采用物理化学法测定,但实验结果却表明胶态物质主要通过物理吸附作用去除,与生物氧化无关[24];Bunch 等也发现,0.03 ~ 1.51am 的胶体可能通过吸附作用而去除,没有观察到因这些胶体解体而出现的溶解性有机物的增加和对应的溶解氧消耗[25]. 部分溶解性和可沉淀 r 基质也可能属于 X_S,使完全依靠物理化学方法来确定 Xs 存在很大问题. 有研究人员曾提出用类似于 S_S的 OUR 法测定 X_S. 这种方法理论上虽然可行,实际得到的 OUR 曲线中 X_S对应的降解区域并不清晰,使得其无法应用[9].

STOWA 的水质表征导则[18]提出了一种测定 X_S的方法: 假定进水中总的可生物降解 COD(BCOD)是 S_S和 X_S之和,进行 BOD 试验,通过曲线拟合确定 BOD_{tot},由 BOD_{tot}计算得到 BCOD. 若已知 S_S,则可求出 X_S.

3.4　X_I的测定

颗粒性不可降解 COD(X_I)只能基于连续性试验或中试试验测得,通过比较测定的活性污泥产量和预测的污泥产量来获得对 X_I的最好估计. Ekama 等建议通过比较 MLVSS 实测值和模型计算值来确定 X_I[14];Henze 等推荐了一套相似的方法,通过对比污泥产量的实测值和计算值的方法得到 X_I[26]. 目前国内很少有人对这个组分进行研究. 通常这一部分都不作单独的测定,而是确定了其他组分后用 COD_{tot}减去其他组分得到.

3.5　S_F的测定

可发酵的易生物降解有机物 SF 可用生物法、化学法、物理法或物化法测定,目前认为生物测定是比较可靠的方法,即基于 OUR 或 NUR 的呼吸试验. 最可靠的方式是采用与所模拟的污水处理厂相类似的工艺,并用该厂的活性污泥来做试验. 如果污水处理厂中第一步氧化是用氧,则用 OUR 的呼吸试验可对该过程的 S_F给出最好的估计结果. 如果反硝化是第一步氧化过程,则用 NUR 的呼吸试验可给出最可靠的结果[27].

3.6　S_A的测定

可溶极易降解有机物(发酵产物) S_A主要指挥发性脂肪酸(短链脂肪酸),可用氧(OUR)或硝酸盐(NUR)的呼吸试验来估计,但不十分准确. 城市污水中的挥发酸(发酵产物) 主要是乙酸,它通常占这部分 COD 的 60% ~80%. S_A的挥发酸部分也可直接用气相色谱法测得,可按乙酸(盐)考虑[27]. 对于所有 S_A的表征方法而言,离子色谱测定法是最为精确的方法之一,但色谱条件的选择也非常重要,对于不同的离子色谱仪必须通过实验确定其最佳色谱条件以求得到最准确的测试结果[28].

3.7　X_B的测定

该组分的直接测定还比较困难,对这个组分的研究相关研究也较少. 一般认为进水的 X_A和 X_P含量较低,可以忽略. 但有研究表明,X_H在进水 COD 中的比例较明显. Orhon 等曾测得 X_H占进水 COD 的 7% ~25%[9]. X_H的测定可用 OUR 法,已知 X_H的最大氧利用速率为 150 mg O_2/(g·h),则 $X_H = 1.42 \times 1\,000 \times OUR/150$[13]. 在荷兰废水特性指南[20]中忽略了 X_B,采用物化法测定其他四个组分.

4　COD 组分测定方向新前景

污水中不同 COD 组分都有不同的测定方法,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 组分划分方案是活性污泥模型实际应用所面临的一个紧迫问题[29]. 相较于传统 COD 组分测量方法的繁琐及多样,利用像 BM-Advance 呼吸仪等可快速直接测定的 BCOD 及 OUR 等指标的新型仪器进行的 COD 组分测定操作方便简单,实验耗时短,所得数据精确度好,并且过程是唯一的、标准的,是对 COD 组分测定方法的一种突破.

参　考　文　献

[1] Orhon D, Ates E, Sozen S, et al. Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters [J]. Environmental Pollution, 1997, 95(2): 191 - 204.

[2] 曹海彬. 活性污泥模型 COD 组分测试与表征 [D]. 重庆: 重庆大学, 2006.

[3] 杨青, 甘树应, 陈季华. 活性污泥法模型的发展 [J]. 上海环境科学, 2001, 20(4): 199 - 200.

[4] 李昀涛, 隋军, 周恭明. ASM 模型中四个基质组分测定研究 [J]. 四川环境, 2004, 23(1): 92 - 104.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[5] 张亚雷，李咏梅. 活性污泥数学模型[M]. 上海:同济大学出版社，2002.
[6] Orhon D，Ubay E，Cokgor. COD fractionation in wastewater characterization – the state of the art [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology，1997，68:283 – 293.
[7] Eckhoff D W，Jenkins D. Activated sludge systems-kinetics of the steady and the transient states [J]. University of California，Berkeley，SERL Report，1967.
[8] Dold P L，Ekama G A，Marais G v R. A general model for the activated sludge process [J]. Progress in Water Technology，1980，12:47 – 77.
[9] Melcer H，Dold P L，Jones R M，et al. Methods for wastewater characterization in activated sludge modeling [M]. Netherlands，water environmental federation，2004.
[10] Henze M，Gujer W，Mino T，et al. Activated sludge model No. 2 [R]. IAWQ Scientific and Technical Report No. 3，IAWQ，London，1995.
[11] Gujer W，Henze M，Mino T，et al. The Activated Sludge Model No. 2: Biological Phosphorus Removal [J]. Water Science and Technology，1995，31(2):1 – 11.
[12] Lie E，Welander T. A method for determination of the readily fermentable organic fraction in municipal waste water [J]. Water Science and Technology，1997，31(6): 1269 – 1274.
[13] Xu S L，Hultman B. Experiences in wastewater characterization and model calibration for the activated sludge process [J]. Water Science and Technology，1996，33(12):89 – 98.
[14] Ekama G A，Dold P L，Marais G v R. Procedures for determining influent COD fraction and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge system [J]. Water Science and Technology，1986， 18(6):91 – 114.
[15] Orhon D，Emine U C，et al. Dual hydrolysis model of the slowly biodegradable substrate in activated sludge systems [J]. Biotechnology Techniques，1998，12(10):737 – 741.
[16] Orhon D，Insel G，Karahan O. Respirometric assessment of bio-degradation characteristics of the scientific pitfalls of waste-waters [J]. Water Science and Technology，2007，55(10): 1 – 9.
[17] 杜敬，陶涛，何红军. 应用物化法检测废水 COD 组分 SI 的研究 [J]. 环境科学与技术，2011，34(11):139 – 141.
[18] Siegrist H，Tschui M. Interpretation of experimental data with regard to the activated sludge model no. 1 and calibration of the model for municipal wastewater treatment plants [J]. Water Science and Technology，1992，25(6):167 – 183.
[19] Henze M. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge process [J]. Water Science and Technology，1992，25(6): 1 – 15.
[20] STOWA. Physical-chemical treatment of wastewater，physical-chemical fractionation and characterization of WWTP influent [R]. STOWA-report2001 – 19，Hageman Fulfilment ，Zwijndrecht，The Netherlands，2001.
[21] 陈莉荣，王利平，彭党聪. ASM 模型易生物降解 COD 的物理化学测定法 [J]. 中国给水排水，2004，6(20): 97 – 98.
[22] 周雪飞，顾国维. ASMS 中易生物降解有机物(SS)的物化测定方法 [J]. 给水排水，2003，11(29): 23 – 27.
[23] 黄勇，李勇. 废水特性鉴定的批量 OUR 法实验研究 [J]. 上海环境科学，2001，20(7): 322 – 326.
[24] Torrijos M，Cerro R M，Capdeville B，et al. Sequencing batch reactor: A tool for wastewater characterization for the IAWPRC model [J]. Water Science and Technology，1994，29(7):81 – 90.
[25] Bunch B，Griffin D M Jr. Rapid removal of colloidal substrate from domestic wastewater [J]. Water Pollution Control Federation，1987，59:957 – 963.
[26] Henze M，Grady C P L Jr，Gujer W，et al. Activated sludge model No. 1 [R]. IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1，IAWPRC，London，1987.
[27] 郝二成，周军，赵颖，等. 活性污泥 2 号模型中进水 COD 组分确定方法研究 [J]. 给水排水，2008，4(34): 32 – 36.
[28] 艾海男，张代均，何强. 基于 ASM2 的快速易生物降解 COD 组分表征方法构建 [J]. 环境工程学报，2011，5(9): 2005 – 2008.
[29] 周振，吴志超，王志伟，等. 基于活性污泥模型的污水 COD 组分划分方案研究 [J]. 环境科学，2010，6(31): 1478 – 1482.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

The Progress on Partition and Determination of COD Fractionation

Hu Weixuan　Wang Xiaoyan

(College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University; Beijing　100048)

Abstract

As an important and rapidly-determined organic pollution parameter in water body, the traditional COD index can not distinguish organic matter of different biodegradation properties and needs further division. In this paper, the development of the COD fractionation partition source, ie, Activated Sludge Models (ASMs) is brief summarized. A class of ASMs parameters related to COD is introduced, emphatically the classification method of COD fractionation, and the determination methods are summed up. In the end, application prospect of the new instruments in the determination of COD fractionation group is forecast.

Key words: Activated Sludge Model, COD fractionation, determination method.

(上接第 81 页)

[5] 鲁艺, 周德云. 无人机初始路径规划空间建模方法研究 [J]. 系统仿真学报,2007,19(3): 491 - 493.

[6] 孙伟, 张彩明, 杨兴强. Marching Cubes 算法研究现状 [J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2007,19(7) :947 - 952.

Research on UAV Trajectory Planning Based on Spatial Merged Threat

Xin Peiyuan[1]　Xu Zhiyong[2]

(1. Key Laboratory of 3-Dimensional Information Acquisition and Application, Ministry of Education, Capital Normal University, Beijing　100048;
2. Innovation center, Institute of Electronic, Chinese Academy of Sciences, Beijing　100190)

Abstract

Traditional planning mostly simulates threats in the plane, it couldn't truly show the influencing scope of threats, in order to enhance the security and stability of UAV during the flight and avoid the threats in the surroundings as far as possible, a trajectory planning method based on spatial merged threat is proposed, building a spatial merged threat model in the target zone, then analyzing and calculating, planning trajectory at last. The restrict of the spatial merged threat can lessen the number of nodes to extend effectively and raise the efficiency of the trajectory calculating.

Key words: trajectory planning, threat model, marching cubes, sparse A* .

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net