



**Environmental Engineering** 

第 14卷第 6期 2020年 6月 Vol. 14, No.6 Jun. 2020

http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074

🔹 文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908098

中图分类号 X703.1 文献标识码

江海鑫, 贺艺, 戴晓虎, 等. 高负荷活性污泥法中污水有机组分表征[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1471-1480. JIANG Haixin, HE Yi, DAI Xiaohu, et al. Characterization of organic fractions in wastewater for high-rate activated sludge process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1471-1480.

## 高负荷活性污泥法中污水有机组分表征

**江海**鑫<sup>1,2</sup>, 贺艺<sup>1,2</sup>, 戴晓虎<sup>1,2</sup>, 陈洪斌<sup>1,2,\*</sup> 1.同济大学环境科学与工程学院,上海 200092 2.同济大学,城市污染控制国家工程研究中心,上海 200092

第一作者: 江海鑫(1994—), 男, 博士研究生。研究方向: 污水处理与资源化。E-mail: jhx1994@tongji.edu.cn \*通信作者: 陈洪斌(1968—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污水处理与资源化。E-mail: bhctxc@tongji.edu.cn

**摘 要** 污水有机组分表征是高负荷活性污泥法 (HRAS) 模型建立的基础。针对经典活性污泥1号模型不适用 于 HRAS 这一问题,提出了相应的双水解模型,即将污水有机组分中水解型有机物分为快速水解型与慢速水解 型 2 种,发现两者水解动力学参数具有明显差异。对原水氧利用速率进行参数拟合,通过灵敏度和共线性分 析,估计了快速生物降解型有机物、快速水解型有机物、慢速水解型有机物以及异养菌等 4 种污水有机组分, 探讨了污水有机组分与增加 HRAS 碳源捕获率的关系。结果表明:以上 4 种有机组分均可被准确识别,共线性 指数 <sub>7k</sub> 低于经验限值,各组分比例分别为 13.9%、11.6%、12.6% 和 12.8%;从污水组分角度来说,提高 HRAS 碳 源捕获率的 3 个方向分别为:反应器中的异养菌尽可能将快速生物降解型有机物和快速水解型有机物同化生成 细胞物质;避免絮体污泥中的慢速水解型有机物过量水解;抑制异养菌衰减,减少内源呼吸产物的产生。双水 解模型对污水有机组分成功表征有助于 HRAS 的设计、运行及优化。

关键词 污水表征;高负荷活性污泥法;模型辨识;氧利用速率

近年来,高负荷活性污泥法 (high-rate activated sludge process, HRAS) 在碳源捕获与回收方面展现出巨大的潜力,成为了污水厂实现碳中和、能源自给等目标的热门工艺<sup>[1-5]</sup>。在优化泥龄 (SRT)、水力停留时间 (HRT)、溶解氧 (DO) 等工艺参数和提高 HRAS 污水碳源捕获率等方面,已取得了阶段性成就。然而,关于 HRAS 的数学模型的研究较少。有机组分表征是 HRAS 模型建立的基础,有助于 HRAS 的设计、运行与优化。

活性污泥法 1 号模型 (activated sludge model number 1, ASM1) 在传统活性污泥法 (conventional activated sludge process, CAS) 中应用最为广泛。CAS 为低负荷系统,进水可生物降解有机物 (以 COD 计) 污泥负荷为 0.2~0.6 g·(g·d)<sup>-1</sup>, SRT>3 d, HRT 通常可达数小时甚至几十小时。而 HRAS 的 SRT 通常小于 2 d, HRT 为 0.5~1 h, 负荷高达 2~10 g·(g·d)<sup>-1</sup>。因此, HRAS 与 CAS 的微生物和酶系 组成、底物降解程度以及生物学过程等存在明显差异,ASM1 无法直接应用于 HRAS<sup>[6]</sup>。ASM1 将 可生物降解的有机物划分为易生物降解有机物 ( $S_{\rm B}$ )、慢速生物降解有机物 ( $X_{\rm B}$ ) 以及微生物 (异养菌  $X_{\rm H}$  和自养菌  $X_{\rm A}$ )。HAIDER 等<sup>[7]</sup> 通过对 AB 系统进出水水质进行分析发现, $S_{\rm B}$  并不能全部在 A 段去

收稿日期: 2019-08-17; 录用日期: 2019-12-09

基金项目:国家重点研发计划重点专项 (2017YFC0403402);政府间国际科技创新合作重点专项国家重点研发计划项目 (2016YFE0123500)

除,残余的 S<sub>B</sub> 只能在 B 段去除,并认为 S<sub>B</sub> 应该分为 2 种组分。NOGAJ 等<sup>[8]</sup> 认为, S<sub>B</sub> 可分为快速 生物降解溶解性有机物 (S<sub>Bf</sub>) 和慢速生物降解溶解性有机物 (S<sub>Bs</sub>),两者均可被异养菌直接吸收而不 必通过水解过程,不同的是前者的利用速率高于后者。而 HENZE<sup>[9]</sup> 认为,溶解性可生物降解组分 中存在部分快速水解型有机物 (S<sub>H</sub>),这部分有机物在 HRAS 系统中不能被异养菌直接利用。 HRAS 中的异养菌为快速生长型细菌,与污水原水中的异养菌类似,但与 CAS 系统存在差异<sup>[6]</sup>。 HRAS 涉及生物絮凝和细胞贮存,因此,胞外聚合物和细胞贮存物也被划分为模型组分<sup>[8]</sup>。但是, 子过程和模型组分的增加并不一定会提高模型预测的准确性,反而可能导致模型参数辨识难度增 加,实用性和拓展性降低。

目前,尚未有针对 HRAS 有机组分表征的报道,更无标准化组分表征方法的编制。本研究使 用氧利用速率 (oxygen utilization rate, OUR)测试装置获取污水原水 OUR 曲线,采用双水解模型对 HRAS 进行了建模,并对 OUR 曲线拟合且估计了模型参数;同时,利用灵敏度和共线性分析方 法<sup>[10-11]</sup>,解决了模型参数识别问题,从模型组分的角度分析了提高碳源捕获量的工艺参数优化方 向,还提出了提高模型参数实践识别能力的方法,为 HRAS 模型建立提供保障。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 双水解模型与OUR

本研究采用的双水解模型修正自 ASM1,模型矩阵如表 1 所示。该模型包括易生物降解有机物  $S_{\rm B}$ 、快速水解型有机物  $S_{\rm H}$ 、慢速水解型有机物  $X_{\rm B}$  及异养菌  $X_{\rm H}$  等 4 种有机组分以及溶解氧  $S_{\rm o}$ , 共 5 个组分,不包括氮组分。总共涉及 4 个子过程:异养菌的好氧生长、快速水解型有机物的水解、慢速水解型有机物的水解和异养菌的衰减。快速水解有机物水解过程的  $k_1$  大于慢速水解过程的  $k_2$ 。污水原水与 HRAS 系统中异养菌均为快速生长型细菌<sup>[2,12]</sup>,因此,对原水直接进行 OUR 测试并 并 初合 OUR 曲线,足以表征 HRAS 的有机组分。由于 OUR 测试时,溶解氧始终保持在 3 mg·L<sup>-1</sup> 以上,故异养菌的专长、水解等过程不受溶解氧的限制,因此,对应的子过程中不含溶解氧开关函数。异养菌的衰减采用内源呼吸理论,不采用死亡-再生理论。由表 1 可知,氧气在子过程 1 和 4 中出现,因此,理论 OUR 模拟值 OUR<sub>mod</sub>( $\eta(\theta)$ ) 计算方法见式 (1)。

$$\eta(\theta) = \left(\frac{1 - Y_{\rm H}}{Y_{\rm H}}\right) \left(\mu_{\rm H} \frac{S_{\rm B}}{K_1 + S_{\rm B}} X_{\rm B}\right) + (1 - f_{\rm E}) \tag{1}$$

OUR 的测试装置如图 1 所示,为典型的液相-静止气体-静止液体 (liquid phase principle-static gasstatic liquid, LSS) 型反应器<sup>[13-14]</sup>。将一定体积的污水原水加入测试装置,同时加入 20 mol·L<sup>-1</sup> 烯丙

| Table 1         Matrix of dual hydrolysis model |                 |   |   |  |   |   |   |
|---|-----------------|---|---|--|---|---|---|
| 子过程序号   | 子过程             | $S_{\rm B}/({\rm mg}\cdot{\rm L}^{-1})$ | $S_0/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$ | $S_{\rm H}/({\rm mg}\cdot{ m L}^{-1})$ | $X_{\rm B}/({\rm mg}\cdot{\rm L}^{-1})$ | $X_{\rm H}/({\rm mg}\cdot{\rm L}^{-1})$ | 子过程速率   |
| 1   | 异养菌的好氧生长        | $-\frac{1}{Y_{\rm H}}$                  | $-\frac{1-Y_{\rm H}}{Y_{\rm H}}$        |  |   | 1                                       | $\mu_{\rm H} \frac{S_{\rm B}}{K_1 + S_{\rm B}} X_{\rm H}$             |
| 2   | 快速水解型<br>有机物的水解 | 1                                       |   | -1                                     |   |   | $k_1 \frac{S_{\rm H}/X_{\rm H}}{K_2 + S_{\rm H}/X_{\rm H}} X_{\rm H}$ |
| 3   | 慢速水解型<br>有机物的水解 | 1                                       |   |  | -1                                      |   | $k_2 \frac{X_{\rm B}/X_{\rm H}}{K_3 + X_{\rm B}/X_{\rm H}} X_{\rm H}$ |
| 4   | 异养菌的衰减          |   | $-(1 - f_{\rm E})$                      |  |   | -1                                      | $b_{\rm H}X_{\rm H}$  |

### 表1 双水解模型矩阵

注:  $\mu_{\rm H}$ 为异养菌比生长速率, d<sup>-1</sup>;  $K_1$ 为 $S_{\rm B}$ 利用半饱和系数, mg·L<sup>-1</sup>;  $b_{\rm H}$ 为异养菌衰减常数, d<sup>-1</sup>;  $k_1$ 为 $S_{\rm H}$ 水解速率常数, d<sup>-1</sup>;  $K_2$ 为  $S_{\rm H}$ 水解半饱和系数;  $k_2$ 为 $X_{\rm B}$ 水解速率常数, d<sup>-1</sup>;  $K_3$ 为 $X_{\rm B}$ 水解半饱和系数, mg·L<sup>-1</sup>;  $Y_{\rm H}$ 为异养菌产率系数;  $f_{\rm E}$ 为内源呼吸残留比; 氧气  $S_0$ 的COD当量为负值。

基硫脲 (ATU),抑制潜在的硝化作用,进行间 断式曝气,利用加热棒进行加热,同一批测试 期间温度保持稳定。pH 通过自动投加 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 和 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 进行控制。曝气由 PLC 进行开关量控制,当 DO 小于下限时,开 启曝气;当 DO 大于上限时,停止曝气。在停 止曝气时,溶解氧下降阶段的斜率为实测 OUR<sub>exp</sub>。

#### 1.2 模型参数估计

模型参数估计可分为3个主要步骤<sup>[15-17]</sup>: 根据目标函数,拟合实际数据,估计参数值; 进行不确定性分析,求得置信区间及两两参数 之间的相关性;灵敏度与共线性分析,评价参 数是否可以准确识别。

多次实验表明,OUR<sub>mod</sub>与OUR<sub>exp</sub>的误差

 变送器
 PLC

 </t

Fig. 1 Schematic diagram of OUR test device

服从正态分布,因此,以含权重余差平方和(WRSS)作为目标函数 J(θ)估计参数值。目标函数如式 (2)所示。

$$J(\theta) = (Y - \eta(\theta))^{\mathrm{T}} \cdot W \cdot (Y - \eta(\theta))$$
<sup>(2)</sup>

式中: Y为 OUR 实测值 OUR<sub>exp</sub>;  $\eta(\theta)$ 为 OUR 模拟值 OUR<sub>mod</sub>;  $\theta$ 为参数; W为对角权重矩, 对角元 素为实测值 OUR<sub>exp</sub> 的倒数。

当进行不确定性参数分析时,参数估计值的协方差矩阵 C(θ) 如式 (3) 所示。

$$C(\theta) = \frac{J(\theta)}{N-p} \cdot \left[ \left( \frac{\partial \eta(\theta)}{\partial \theta} \right)^{\mathrm{T}} \cdot Q_{\mathrm{m}}^{-1} \cdot \left( \frac{\partial \eta(\theta)}{\partial \theta} \right) \right]$$
(3)

式中: N为总数据个数; p为参数个数; Q 为估计误差的协方差矩阵。

在一定的显著性水平 $\alpha$ 下,参数估计值的置信区间 $\theta_{1-\alpha}$ 如式(4)所示。

$$\theta_{1-\alpha} = \theta \pm \left( t(N-p,\alpha/2) \cdot \sqrt{\operatorname{diag}(C(\theta))} \right)$$
(4)

式中: t(N-p, a/2)为 t分布值; diag( $C(\theta)$ )表示  $\theta$ 协方差矩阵的对角元素。

那么, 两两参数 $\theta_i$ 和 $\theta_j$ 之间的相关性矩阵 $R(\theta_i, \theta_j)$ 如式(5)所示。

$$R(\theta_i, \theta_j) = \frac{C(\theta_i, \theta_j)}{\sqrt{\sigma_{\theta_i}^2 \cdot \sigma_{\theta_j}^2}}$$
(5)

式中:  $\sigma_{\theta_i}$ 为 $\theta_i$ 的参数估计的标准偏差;  $\sigma_{\theta_j}$ 为 $\theta_j$ 参数估计的标准偏差。

当进行灵敏度和共线性分析时,相对灵敏度 Sr 计算方法如式 (6) 所示。

$$S_{r} = \left(\frac{\partial \eta(\theta)}{\partial \theta}\right) \cdot \left(\frac{\theta}{\eta(\theta)}\right) \tag{6}$$

参数重要性排序值 $\delta^{msqr}$ 如式(7)所示。

$$\delta^{\mathrm{msqr}} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum \left(S_{\mathrm{r}}\right)} \tag{7}$$

参数组合K的共线性指数 yk 计算方法如式 (8)~式 (10) 所示。

$$\gamma_{\rm K} = \frac{1}{\sqrt{\min(\lambda_{\rm K})}}$$

$$\lambda_{\rm K} = {\rm eigen}\left(\tilde{S}_{\rm K}^{\rm T} \cdot \tilde{S}_{\rm K}\right)$$

$$\tilde{S} = \frac{S_{\rm r}}{||S_{\rm r}||}$$
(8)
(9)
(10)

式中:eigen 为矩阵特征值;  $\tilde{s}$ 为标准化欧式范数;  $\|S_{r}\|$ 为相对灵敏度的欧式范数。以 $\gamma_{K}$ =5~20作为限值用于判断参数是否可以准确识别<sup>[15-17]</sup>。若 $\gamma_{K}$ <20,即可认为该参数组合可以被识别。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 模型拟合结果

污水有机组分表征结果见表 2。序号 1~8 为原水的 OUR 测试结果,序号 9 为原水与活性污泥 混合液的 OUR 测试结果,其原水水质与序号 8 相同。*S*<sub>B0</sub>、*S*<sub>H0</sub>、*X*<sub>B0</sub>和 *X*<sub>H0</sub>的比例分别为 13.9%、 11.6%、12.6% 和 12.8%。

表 2 污水中有机组分的表征结果 (95% 置信区间)

| Table 2 | Results of characterization | of organic | fractions i | in wastewa | ter (95% | confidence | interval) |
|---------|-----------------------------|------------|-------------|------------|----------|------------|-----------|
|---------|-----------------------------|------------|-------------|------------|----------|------------|-----------|

| 序号 | $COD_T / (mg \cdot L^{-1})$ | $S_{\rm B0}/({\rm mg}\cdot{\rm L}^{-1})$ | $S_{\rm H0}/({\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1})$ | $X_{\rm B0}/({\rm mg}\cdot {\rm L}^{-1})$ | $X_{\rm H0}/({\rm mg} \cdot {\rm L}^{-1})$ | $\gamma_{\rm K}$ |
|----|-----------------------------|--|--|---|--|------------------|
| 1  | 933                         | 178.1±0.2                                | 110.6±0.2                                  | 86.6±0.1                                  | 98.9±0.1                                   | 17.8             |
| 2  | 1 178                       | 186.7±0.1                                | 117.6±0.2                                  | 127.1±0.2                                 | 47.3±0.04                                  | 15.6             |
| 3  | 1 404                       | 79.9±0.2                                 | 55.1±0.2                                   | 57.3±0.1                                  | 104.6±0.2                                  | 10.3             |
| 4  | 1 015                       | 75.6±0.2                                 | 64.1±0.1                                   | 86.4±0.3                                  | 40.8±0.1                                   | 8.95             |
| 5  | 502                         | 91.0±0.0                                 | 86.9±0.0                                   | 105.8±0.0                                 | 64.7±0.0                                   | 15.4             |
| 6  | 560                         | 122.7±0.9                                | 90.6±0.5                                   | 120±0.8                                   | 63.8±0.7                                   | 10.5             |
| 7  | 633                         | 81.0±0.2                                 | 79.7±0.1                                   | 75.0±0.2                                  | 82.0±0.2                                   | 8.57             |
| 8  | 291                         | 29.6±0.1                                 | 41.2±0.0                                   | 41.3±0.1                                  | 112.7±0.4                                  | 9.98             |
| 9  | 291                         | 4.12±54.84                               | 20.7±300.0                                 | 328.3±18 988.8                            | 434.4±19 140.0                             | 1 016            |

注: COD<sub>T</sub>为进水中总有机物浓度(以COD计); 置信区间中0.0表示该值<0.1。

HOCAOGLU 等<sup>[18]</sup>利用低负荷 OUR 测试方法对黑水进行了水质表征,发现 S<sub>B0</sub>、S<sub>H0</sub>和 X<sub>B0</sub>比例 分别为 14.7%、29.7%和 50.7%。其与本研究中的 S<sub>B0</sub>相差不大,但是他们所检测到的水解性组分分 别为本研究的 2.65 倍和 3.99 倍。这是因为 HOCAOGLU 等<sup>[18]</sup>的研究对象是低负荷、高泥龄的常规 活性污泥系统,活性污泥中的微生物和酶系种类和数量多,能够对原水土著微生物或者 HRAS 中 微生物无法水解的有机物进行水解。HENZE<sup>[9]</sup>的研究表明,常规污水中的 S<sub>B0</sub>、S<sub>H0</sub>、X<sub>B0</sub>和 X<sub>H0</sub>的比 例分别为 15.0%、25.0%、27.5%和 19.8%,除 S<sub>B0</sub>外的其他组分均高于本研究的结果。S<sub>H0</sub>、X<sub>B0</sub>和 X<sub>H0</sub>的比 例分别为 15.0%、25.0%、27.5%和 19.8%,除 S<sub>B0</sub>外的其他组分均高于本研究的结果。S<sub>H0</sub>、X<sub>B0</sub>和 X<sub>H0</sub>的比 例分别为 15.0%、25.0%、27.5%和 19.8%,除 S<sub>B0</sub>外的其他组分均高于本研究的结果。S<sub>H0</sub>、X<sub>B0</sub>比例 高的原因与上述相同;而 X<sub>H0</sub>高的原因是,对于常规集中式污水厂,污水运输管线长,加上重力排 水系统可以进行大气复氧,微生物有足够的停留时间利用污水中底物进行增殖。由于污水厂进水 特性受服务范围内居民生活方式、气候 (如温度、降雨)、污水厂运行状况等因素的影响大,因 此、原水有机物浓度及其组成差异较大。每一个测试序号 (序号 9 除外)组分估计精度高,在 95%置信度下,置信区间长度均小于 2 mg·L<sup>-1</sup>。图 2(a)~图 2(c)为污水原水 OUR 测试的拟合效果, 明显地,双水解模型均能取得良好的拟合程度,而 ASM1 拟合程度差。尽管双水解模型对原水与 活性污泥的混和液 OUR 测试数据也能够获得良好的拟合效果 (图 2(d)),但估计精度极低,数据不 可信。其可能原因有以下 2 点:一是实践识别的问题,F/M 低,易生物降解 COD 在短时间内 (数分 钟至十几分钟)被活性污泥利用完全,而LSS型反应器采样频率低,无法对这一过程进行准确的检测<sup>[12]</sup>,与*S*<sub>B</sub>降解过程相关的模型参数也就无法准确估计;二是结构识别的问题,在测试序号9中,使用活性污泥与污水混合,其泥龄为50~60 d,水解型COD可能无需分为*S*<sub>H</sub>和*X*<sub>B</sub>,换言之,两者降解过程的动力学参数及计量学参数相同。但第2个原因的可能性较小,因为ASM1无法对图2(d)中的数据点进行准确拟合。



Fig. 2 Profiles of OUR and fitting results of ASM1 and dual hydrolysis model

模型参数辨识绝大程度上取决于模型输出对模型参数灵敏度的分析:灵敏度绝对值越高,说 明该参数对模型输出的影响越大,绝对值越低或者接近零,说明对输出的影响较小甚至无影响; 当灵敏度为负值时,表明参数值增加会减少模型输出;当灵敏度为正值时,表明参数值增加会导 致模型输出增加;参数之间灵敏度曲线相同或者相似,这说明参数之间可能存在相关性<sup>[13]</sup>。图 3(a) 和图 3(b)分别为序号 2 和序号 8 模型组分初始值的灵敏度曲线。在同一测试过程中,4个组分的灵 敏度曲线各具特点,相似程度较低,这说明组分之间的整体相关性低。在 S<sub>B</sub>利用完全前,X<sub>H0</sub> 的 灵敏度保持在某一较大的正值不变,而其他组分的灵敏度几乎保持在零,这说明此阶段内 OUR 曲 线的灵敏参数为X<sub>H0</sub>。在最大比生长速率 μ<sub>H</sub>和产率系数 Y<sub>H</sub>已知、忽略内源呼吸的前提下,可利用 这一阶段估计X<sub>H0</sub><sup>[19]</sup>。在 S<sub>B</sub>利用完全时间点附近,4条灵敏度曲线均发生突变,并出现峰值(图 3(b) 中 S<sub>H0</sub>峰值较小),而此时刻恰好为 OUR 曲线最高点,这与理论分析结果一致。在X<sub>H0</sub> 保持不变的 前提下,底物浓度初始值尤其是 S<sub>B0</sub>增加,会延长 OUR 对数上升期,推迟 OUR 陡降。而X<sub>H0</sub> 的增 加会加速底物利用,从而导致 S<sub>B0</sub>更早地被消耗,OUR 陡降提前。S<sub>B</sub>利用完全后,在图 3(a)中, S<sub>H0</sub>和X<sub>B0</sub>灵敏度曲线相似程度高,两者均是先上升后下降,但两者的形状有差异,S<sub>H0</sub>比X<sub>B0</sub>更早 出现正的峰值。而图 3(b)中, *S*<sub>H0</sub>和 *X*<sub>B0</sub>灵敏度曲线形状差异很大。正是因为图 3(a)和图 3(b)对应的灵敏度曲线形状存在差异,两者对应的 OUR 曲线也不同 (如图 2(a)和图 2(c)所示):序号 8 的有机物降解过程具有更加明显的阶段性,即 OUR 陡降后出现明显的 OUR 平台。





模型组分参数拟合的共线性指数 γ<sub>K</sub> 如表 2 所示。γ<sub>K</sub> 越低,共线程度越小,估计值可信度越高。由表 2 可知,除序号 9 外,其他测试的 γ<sub>K</sub> 均小于 20,这说明直接对污水原水进行 OUR 测试,可准确辨识所有有机组分(其中惰性组分可用 COD 守恒计算出来)。γ<sub>K</sub> 的大小与 OUR 曲线形状存在相关性,OUR 曲线阶段性越明显,γ<sub>K</sub> 越小。因此,序号 3~8 的 γ<sub>K</sub> 小于序号 1 和序号 2。

#### 2.2 有机组分降解过程

如图 4 所示,快速生长型微生物 (即原水中的微生物)利用原水中有机物的过程大致可以分为 4 个阶段:阶段 I(0~ $t_1$ ), $S_B$ 利用完全;阶段 II( $t_1$ ~ $t_2$ ), $S_H$ 水解完全;阶段 III( $t_2$ ~ $t_3$ ), $X_B$ 水解完全;阶 段 IV( $t_3$  至测试结束),无底物存在。尽管纵轴并不表示细菌数的对数,但还是可以将上述阶段对应 微生物的对数增长期 (阶段 I),稳定期 (阶段 II 和 III) 和衰亡期 (阶段 IV)。不存在明显的延迟期是因 为微生物已经适应了原水环境,无需合成新的酶系即可利用底物。序号 2 模型组分  $S_{B0}$ 、 $S_{H0}$ 、  $X_{B0}$ 和  $X_{H0}$ 的初始值分别为 186.7、117.6、127.1 和 47.3 mg·L<sup>-1</sup>,而序号 8 对应的初始值分别为 29.6、 41.2、41.3 和 112.7 mg·L<sup>-1</sup>。序号 8 的  $S_B$ 、 $S_H$ 和  $X_B$ 等 3 个可生物降解组分明显低于序号 2,而微生物 量  $X_H$  为序号 2 的 2.4 倍。序号 2 的  $S_B$ 、 $S_H$ 和  $X_B$ 利用完全的时间点分别为 4.56、8.72 和 12.3 h,均多





Fig. 4 Variations of model components during OUR test

于序号8组分降解所需的时间:1.06、1.93和8.00h。这是因为序号2测样时间为春季,排水管网中温度低,微生物活动弱,污水在管道中转化程度小。而序号8在炎热的夏季测样,微生物活动强,可生物降解组分管道中被降解、转化,同时微生物量增加。

#### 2.3 污水组分与碳源捕获的关系

对于市政污水,碳源捕获是碳源回收的前提。HRAS 能够同时对溶解态和颗粒态有机物进行 捕获,是实现碳源浓缩的热点研究工艺<sup>[1,20]</sup>。如图 5 所示,市政污水进入活性污泥池后,在好氧条 件下,溶解态易生物降解有机物 S<sub>B</sub> 被活性污泥絮体中的异养菌 X<sub>H</sub>所利用。其中,一部分被同化生 成细胞物质或新细胞,另一部分被异化为二氧化碳和水。溶解态惰性有机物 S<sub>1</sub>不可被微生物所利 用,故保持在液相中。异养菌 X<sub>H</sub>在生长的同时,也会发生衰亡(内源呼吸)过程,即细胞解体死 亡,进而生成二氧化碳、水和内源呼吸惰性产物 X<sub>P</sub>等。进水中颗粒态有机物,包括慢速水解型有 机物 X<sub>B</sub>、颗粒态惰性有机物 X<sub>1</sub>和异养菌 X<sub>H</sub>,通过生物絮凝作用被污泥絮体絮凝捕获。污泥絮体中 X<sub>B</sub>和液相中的快速水解型有机物 S<sub>H</sub> 在胞外酶的作用下发生水解,生成易生物降解有机物 S<sub>B</sub>,S<sub>B</sub> 又 可重新被异养菌 X<sub>H</sub>同化和异化。颗粒态惰性有机物 X<sub>1</sub>不可被水解,从而保留在絮体污泥中。絮体 污泥在沉淀池沉淀浓缩,污水碳源至此完成捕获、浓缩过程。



Fig. 5 Processes of activated sludge floc capturing organic components in wastewater

由以上分析可知, 絮体污泥中有机物包括4种成分: 慢速水解型有机物 X<sub>B</sub>、颗粒态惰性有机物 X<sub>1</sub>、异养菌 X<sub>H</sub>及其衰亡产物 X<sub>P</sub><sup>[21]</sup>。若以厌氧消化作为碳源回收最终手段, 慢速水解型有机物 X<sub>B</sub>、异养菌 X<sub>H</sub>及部分颗粒态惰性有机物 X<sub>1</sub>可在厌氧环境下水解发酵、产生甲烷, 而衰亡产物 X<sub>P</sub>不可被水解, 继而不能被发酵细菌、产乙酸菌和产甲烷菌所利用。部分颗粒态惰性有机物 X<sub>1</sub>之 所以能在厌氧消化中被厌氧菌利用的原因是:本研究测得的 X<sub>1</sub>对于 HRAS 或原水中微生物是惰性的, 但其中一部分能在低负荷好氧系统中进一步降解, 这部分 X<sub>1</sub>是可厌氧消化的<sup>[22-23]</sup>。从污水组 分角度来看, 提高 HRAS 碳源捕获能力的目标是提高絮体污泥中 X<sub>B</sub>、X<sub>H</sub>和 X<sub>I</sub> 的比例。实现此目标

的方向有:方向1,反应器中的X<sub>H</sub>尽可能将S<sub>B</sub>、S<sub>H</sub>同化生成细胞物质;方向2,避免吸附絮体污 泥中的X<sub>B</sub>过量水解;方向3,抑制X<sub>H</sub>衰减,减少内源呼吸产物X<sub>P</sub>的产生。关于方向1,HRAS反 应器中S<sub>B</sub>在极短的水力停留时间内利用完全,且直接用于细胞生长并不考虑中间的细胞贮存过 程。尽管细胞贮存可能是微生物利用碳源的一个过程,但在研究HRAS时,并未发现明显的细胞 贮存现象<sup>[2]</sup>。HRAS中出水中含有高浓度溶解性COD,且主要为S<sub>H</sub>或S<sub>B</sub>,延长水力停留时间可避 免这部分出水碳源损失。但方向2和方向3存在矛盾,由图4可知,S<sub>H</sub>水解过程伴随着X<sub>B</sub>的水 解,延长水力停留时间,可能造成X<sub>B</sub>过量水解。因此,需要合理地设置水力停留时间、使得碳源 捕获量最大化。另外,S<sub>B</sub>的利用、S<sub>H</sub>和X<sub>B</sub>的水解过程受溶解氧的影响(表1中未给出溶解氧 Monod项),故溶解氧也是工艺参数优化条件之一。泥龄是方向3的决定性因素、泥龄降低,减少 内源呼吸造成的氧化损失量。

#### 2.4 提高模型参数实践识别性的方法

理论上,根据溶解氧测定位置、反应液和气体(空气或氧气)的流动方式,OUR反应器可以分为8种<sup>[14]</sup>。由于技术或成本限制,目前,主要的OUR反应器类型有LSS型、GSS型、LFS型和LSF型等4种<sup>[13]</sup>。LSS和GSS型OUR反应器测试原理相对简单、但测样频率较低(数分钟甚至十几分钟一个数据),无法准确地反映有机物在短时间内被完全利用的过程,对模型参数估计不利。本研究采用了LSS型反应器,对原水进行OUR测试时,测样频率满足要求,但对原水与污泥的混合液进行测试时,无法准确追踪*S*<sub>B</sub>的利用过程(图2(d)),导致参数识别性极差(表2)。另外,本研究仅仅对组分进行了估计,由于实践识别问题,未估计动力学参数和计量学参数,若要建立完整的HRAS模型,必须使用高精度的OUR反应器对这些参数进行估计。LFS型和LSF型均为高精度OUR反应器。LFS型需要对氧体积传递速率*k*<sub>Ls</sub>进行估计,要求曝气稳定,需要用精密的气体流量控制器进行准确控制。另外,在测定 HRAS 污泥与原水的混合液 OUR 时,加入的原水体积大,影响*k*<sub>La</sub>的估计。LSF型反应器无需对*k*<sub>Ls</sub>进行估计,测样频率也高(1 min 内),因此,适合用于HRAS模型参数的估计。笔者将在未来的研究中,将LSS型反应器改造成LSF型反应器,从而提高OUR测试频率,为HRAS模型参数识别与估计提供技术基础。

#### 3 结论

1) 双水解模型适用于高负荷活性污泥法,而活性污泥1号模型(ASM1)不适用。根据双水解模型,进水中可生物降解有机组分可分为易生物降解 COD、快速水解型 COD、慢速水解型 COD 及普通异养菌等4种。

2) OUR 测试可准确识别原水中  $S_{\rm B}$ 、 $S_{\rm H}$ 、 $X_{\rm B}$  和  $X_{\rm H}$ 等4种有机组分。占原水总 COD 比例分别为 13.9%、11.6%、12.6%和12.8%,共线性指数  $\gamma_{\rm K}$  低于 20,95% 置信区间长度小于 2 mg·L<sup>-1</sup>。

3) 提高 HRAS 碳源捕获能力包括以下 3 个方面:反应器中的 X<sub>H</sub>尽可能将 S<sub>B</sub>、S<sub>H</sub>同化生成细胞物质;避免吸附在絮体污泥中的 X<sub>B</sub>过量水解;抑制 X<sub>H</sub>衰减,减少内源呼吸产物 X<sub>P</sub>的产生。未来研究应以这 3 个方向为基础,进一步优化高负荷活性污泥法的工艺参数。

#### 参考文献

- JIMENEZ J, MILLER M, BOTT C, et al. High-rate activated sludge system for carbon management-Evaluation of crucial process mechanisms and design parameters[J]. Water Research, 2015, 87: 476-482.
- [2] MEERBURG F A, BOON N, VAN WINCKEL T, et al. Live fast, die young: optimizing retention times in high-rate contact stabilization for maximal recovery of organics from wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 9781-

9790.

- [3] AKANYETI I, TEMMINK H, REMY M, et al. Feasibility of bioflocculation in a high-loaded membrane bioreactor for improved energy recovery from sewage[J]. Water Science & Technology, 2010, 61(6): 1433-9.
- [4] 刘智晓. 未来污水处理能源自给新途径: 碳源捕获及碳源改向[J]. 中国给水排水, 2017, 33(8): 43-52.
- [5] ALLOUL A, GANIGUE R, SPILLER M, et al. Capture-ferment-upgrade: A three-step approach for the valorization of sewage organics as commodities[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(12): 6729-6742.
- [6] HENZE M, GUJER W, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3[M]. IWA Publishing, 2000.
- [7] HAIDER S, SVARDAL K, VANROLLEGHEM P A, et al. The effect of low sludge age on wastewater fractionation (SS, SI)[J]. Water Science & Technology, 2003, 47(11): 203-209.
- [8] NOGAJ T M, RANDALL A A, JIMENEZ J A, et al. Mathematical modeling of the high rate activated sludge system: Optimizing the COD:N ratio in the process effluent[C]//Water Environment Federation. Proceedings of the Water Environment Federation, 2014: 913-926.
- [9] HENZE M. Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes[J]. Water Science and Technology, 1992, 25: 1-15.
- [10] DOCHAIN D, VANROLLEGHEM P A, VAN DAELE M. Structural identifiability of biokinetic models of activated sludge respiration[J]. Water Research, 1995, 29(11): 2571-2578.
- [11] VANROLLEGHEM P A, DAELE M V, DOCHAIN D. Practical identifiability of a biokinetic model of activated sludge respiration[J]. Water Research, 1995, 29(11): 2561-2570.
- [12] MATHIEU S, ETIENNE P. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various  $S_0/X_0$  ratios[J]. Water Research, 2000, 34(4): 1233-1246.
- [13] LOOSDRECHT M C M V, NIELSEN P H, LOPEZ-VAZQUEZ C M, et al. Experimental Methods in Wastewater Treatment[M].London, UK: IWA Publishing, 2016.
- [14] SPANJERS H, VANROLLEGHEM P, OLSSON G, et al. Respirometry in control of the activated sludge process[J]. Water Science & Technology, 1998, 34(3/4): 117-126.
- [15] BRUN R, KüHNI M, SIEGRIST H, et al. Practical identifiability of ASM2d parameters-systematic selection and tuning of parameter subsets[J]. Water Research, 2002, 36(16): 4113-4127.
- [16] SIN G, MEYER A S, GERNAEY K V. Assessing reliability of cellulose hydrolysis models to support biofuel process design: Identifiability and uncertainty analysis[J]. Computers & Chemical Engineering, 2010, 34(9): 1385-1392.
- [17] SIN G, VANROLLEGHEM P A. Extensions to modeling aerobic carbon degradation using combined respirometric: Titrimetric measurements in view of activated sludge model calibration[J]. Water Research, 2007, 41(15): 3345-3358.
- [18] HOCAOGLU S M, INSEL G, COKGOR E U, et al. COD fractionation and biodegradation kinetics of segregated domestic wastewater: Black and grey water fractions[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85(9): 1241-1249.
- [19] KAPPELER J, GUJER W. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling[J]. Water Science and Technology, 1992, 25(6): 125-139.

- [20] MEERBURG F A, BOON N, VAN WINCKEL T, et al. Toward energy-neutral wastewater treatment: A high-rate contact stabilization process to maximally recover sewage organics[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 373-381.
- [21] TCHOBANOGLOUS G, STENSEL H D, TSUCHIHASHI R, et al. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery[M]. New York: McGraw-Hill Education, 2014.
- [22] IKUMI D S, HARDING T H, EKAMA G A. Biodegradability of wastewater and activated sludge organics in anaerobic digestion[J]. Water Research, 2014, 56: 267-279.
- [23] EKAMA G A, SOTEMANN S W, WENTZEL M C. Biodegradability of activated sludge organics under anaerobic conditions[J]. Water Research, 2007, 41(1): 244-252.

(本文编辑:曲娜,郑晓梅,张利田)

# Characterization of organic fractions in wastewater for high-rate activated sludge process

JIANG Haixin<sup>1,2</sup>, HE Yi<sup>1,2</sup>, DAI Xiaohu<sup>1,2</sup>, CHEN Hongbin<sup>1,2,\*</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. National Engineering and Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China

\*Corresponding author, E-mail: bhctxc@tongji.edu.cn

Abstract Characterization of organic fractions in wastewater is a foundation of modelling high-rate activated sludge process (HRAS). Because of the inapplicatiliby of the classical activated sludge model No. 1 (ASM1) to HRAS, a dual hydrolysis model was proposed to modify ASM1. Hydrolysable organic matter in wastewater was separated to a rapidly hydrolysable type and a slowly hydrolysable type, with distinct hydrolysis kinetic parameters. Parameter fitting was made for the data of oxygen utilization rates. Through sensitivity and collinearity analysis, 4 types of organic fractions in wastewater were estimated: readily degradable organic matter, rapidly hydrolysable organic matter, slowly hydrolysable organic matter and heterotrophs. And the relationship between organic fractions in wastewater and approaches for carbon capture efficiency increase was discussed. The results showed that above 4 types of organic fractions could be accurately identified with the smaller collinearity index  $\gamma_{\rm K}$  than the empirical limit value of 20. The proportions of these organic fractions in raw wastewater were 13.9%, 11.6%, 12.6% and 12.8%, respectively. In terms of organic fractions, 3 approaches for improving carbon capture efficiency should be taken into consideration. Firstly, the readily degradable organic matter and rapidly hydrolysable organic matter should be assimilated by heterotrophs as much as possible. Secondly, over-hydrolysis of slowly hydrolysable organic matter captured in sludge flocs need to be prevented. Lastly, the decay process of heterotrophs should be inhibited to reduce endogenous products. The successful characterization of organic fractions in wastewater with dual hydrolysis model is helpful to the design, operation and optimization of HRAS.

**Keywords** wastewater characterization; high-rate activated sludge process; model identification; oxygen utilization rate (OUR)