

呼吸测量法测定废水中活性异养菌 COD 组分

卢培利^{1,2} 张代钧^{1*} 张欣¹ 焦艳静³ 龙腾锐²

(1. 重庆大学资源及环境科学学院, 西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044;
2 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044; 3 重庆市辐射环境监督管理站, 重庆 400015)

摘要 废水中的活性异养菌 (X_H) 会影响废水生物处理过程动力学, 过程模拟需要对其定量表征。通过 2 种方法对城市污水中 X_H 进行呼吸测量, 分别结合 X_H 最大比呼吸速率参数 (P 方法) 和细胞生长过程模型拟合 (F 方法) 测定其中的 X_H -COD 组分。结果表明, F 方法的测量结果是 P 方法的 0.6~0.9 倍, 两者存在一定的相关性; 对于含高 X_H 、低易生物降解基质 (RBCOD) 的废水, 呼吸测量得不到明显的呼吸速率指数上升段, 影响 F 方法的测定结果, 水样稀释和外加 RBCOD 是可行的改进办法。使用 P 方法得到某城市污水厂进水的 X_H -COD 占总 COD 的 23%~46% (平均 31%), 高于多数文献报道结果。

关键词 废水 活性污泥模型 COD 活性异养菌 呼吸测量

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)08-1017-04

Determination of active heterotrophic biomass-COD in wastewater using respirometry

Lu Peili^{1,2} Zhang Daijun¹ Zhang Xin¹ Jiao Yanjing³ Long Tengrui²

(1. Key Laboratory for the Resource Exploitation and the Environmental Disaster Control Engineering in Southwest China, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044;
2. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;
3. Chongqing Station of Radiation Supervision and Management, Chongqing 400015)

Abstract Active heterotrophic biomass (X_H) in wastewater has influence on wastewater biological treatment process dynamics. So it is necessary to determine X_H in wastewater for process modeling. Two respirometric methods, combining the maximum specific oxygen uptake rate (OUR) of X_H (named P-method) and the fitting of X_H growth model (named F-method), were used to determine X_H -COD in wastewater. The results showed that F-method gives lower X_H than P-method (about 0.6~0.9 times), but the two methods are correlative to some extent. For wastewater with high X_H and/or low readily biodegradable COD (RBCOD), the visible OUR exponential increase phase can not be obtained and so the precise of F-method is affected. Diluting the wastewater samples and adding RBCOD can overcome this problem. The ratios of X_H -COD to total COD in wastewater used in this study are 23%~46% (average 31%), which are higher than those reported in most literature.

Key words wastewater; activated sludge model; COD; active heterotrophic biomass; respirometry

国际水协活性污泥模型 (activated sludge models, ASM_s) 把微生物细胞 COD 作为废水总 COD 的组成部分^[1], 但目前该组分的直接测定还存在困难。尽管有研究把 ATP 分析^[2]、DNA 分析^[3]、微自动射线照相^[4]和核糖体 RNA 荧光探针^[5]等分子生物学方法用于测定污泥中的活性微生物, 但这些技术的应用有些尚不成熟, 有些操作复杂, 设备要求高, 而且测得的微生物与废水生物处理中的活性微生物的概念不一致: 前者得到是微生物细胞量, 后者是宏观的工程概念, 不仅与细胞量有关, 还与其代谢状态有关, 甚至还包括胞外具有活性的酶。因此, 在

实际的废水组分表征中很少对细胞 COD 组分单独测量, 通常忽略废水中的自养菌 X_A 和聚磷菌 X_{PAO} , 对于活性异养菌 X_H , 则是通过模型校核将其纳入慢速生物降解 COD 或颗粒性不可生物降解 COD。然而, 研究表明, X_H 在城市污水总 COD 中占有明显比例^[6,7], 具有活性污泥的动力学特征, 会影响废水生

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50578166)

收稿日期: 2008-03-26; 修订日期: 2008-06-15

作者简介: 卢培利 (1975~), 男, 讲师, 博士后, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail: lup1@cqu.edu.cn

*通讯联系人

物处理过程动力学。此时,这种近似不仅给其他组分的测量带来误差,对活性污泥过程的模拟也产生影响,特别是高负荷处理系统^[8]。因此,必须根据ASM s的定义对原废水中 X_H 进行实测。

本研究使用2种呼吸测量方法对城市污水中的 X_H 进行呼吸测量,分别结合最大比呼吸速率参数和细胞生长过程模型拟合来测定其中的 X_H ,对测定结果进行比较。

1 材料和方法

1.1 实验材料

主要实验设备是自行开发的混合呼吸仪^[9],废水来自重庆市某城市污水处理厂进水,20 g COD/L的等摩尔乙酸-乙酸钠混合液作为有机基质,20 g/L的丙烯基硫脲(ATU)贮备液用于抑制硝化,2 mol/L的HCl溶液和NaOH溶液用于调节pH。

1.2 实验方法

1.2.1 比呼吸速率法(P方法)

原污水水样置于1 L的反应器,用磁力搅拌器进行搅拌,加入ATU至浓度为20 mg/L,把水样迅速加热至25℃并恒温。快速曝气至DO基本饱和,然后停止曝气,在密闭条件下用溶解氧(DO)传感器测量DO的变化,至DO浓度降到2 mg/L时停止测量。对测量到的DO进行线性拟合,斜率即为废水中 X_H 的初始氧利用速率(oxygen uptake rate, OUR)。通过投加外源基质增大基质浓度,由初始OUR是否变化来判断基质是否饱和。基质饱和条件下得到原污水最大初始OUR。已知 X_H 的理论最大比OUR为150 mg O₂ / (g VSS · h)^[10],根据式(1)计算原污水中 X_H 初始浓度。

$$X_H = \frac{OUR}{150} \times f_{cv} \times 1000 \quad (1)$$

其中:

X_H ——原污水中活性异养菌COD组分的初始浓度,mg COD/L;

OUR——原污水初始最大OUR,mg O₂ / (L · h);

f_{cv} ——VSS和COD的转换系数,一般为1.42 g COD/g VSS。

1.2.2 生长过程模型拟合法(F方法)

原污水加入ATU至浓度为20 mg/L,用混合呼吸仪测其OUR(温度25℃,pH=7.5~7.8)。开始原污水中的易生物降解基质(RBCOD)浓度接近饱

和,微生物处于对数生长期,对应的OUR呈指数增加直至易生物降解基质几乎耗尽,有一个OUR陡降。指数上升段的微生物生长模型为:

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_H \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H - b_H X_H \quad (2)$$

其中:

μ_H ——异养菌最大比生长速率, d⁻¹;

S_S ——RBCOD浓度,mg COD/L;

K_S ——RBCOD半饱和常数,mg COD/L;

b_H ——异养菌比衰减速率, d⁻¹。

$S_S \gg K_S$ 时,由式(2)得:

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_H X_H - b_H X_H \quad (3)$$

对(3)式积分,代入式(4)得式(5):

$$OUR(t) = -\frac{dS_S}{dt} (1 - Y_H) = \mu_H X_H(t) \frac{1 - Y_H}{Y_H} \quad (4)$$

$$OUR(t) = \mu_H X_H(0) \cdot e^{(\mu_H - b_H) \cdot t} \times \frac{1 - Y_H}{Y_H} \quad (5)$$

其中:

Y_H ——异养菌产率系数。

对式(5)两边取对数,得:

$$\ln OUR(t) = (\mu_H - b_H) t + \ln \left[\frac{\mu_H X_H(0) (1 - Y_H)}{Y_H} \right] \quad (6)$$

式(6)表明OUR的对数值与时间 t 之间是线性关系,斜率 k 和截距 y 分别为:

$$k = (\mu_H - b_H) \quad (7)$$

$$y = \ln \left[\frac{\mu_H X_H(0) (1 - Y_H)}{Y_H} \right] \quad (8)$$

考虑时间单位的换算,由式(9)计算污水中初始活性异养菌COD组分的浓度:

$$X_H(0) = \frac{e^y \cdot 24 \cdot Y_H}{(k \cdot 24 + b_H) (1 - Y_H)} \quad (9)$$

其中:

$$b_H = 0.62 \cdot (1.029)^{(T-20)}, Y_H \text{ 取 } 0.68。$$

2 结果与讨论

2.1 F方法的改进

F方法基于对OUR随异养菌生长而不断增加过程的拟合,必须得到足够明显的OUR指数上升段,才能得到好的拟合结果。Ubisi等^[11]测试的原污水的初始OUR只有2 mg / (L · h),污水中的RBCOD足以维持 X_H 生长达8 h之久,能够得到明显的

OUR 指数曲线段。本研究直接用 3 d 的原污水得到的结果见图 1。初始 OUR 高达约 20 mg/(L·h), 污水中原有的 RBCOD 不足以维持 X_H 长时间生长, 得不到十分明显的指数段, 特别是水样 A2, 导致拟合的相关系数偏低 (图 1 中的 B2), 影响测量结果。

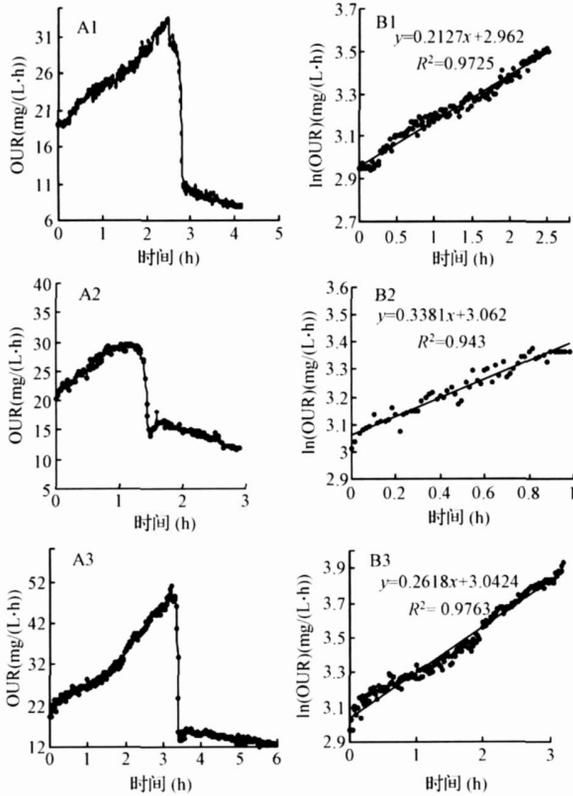


图 1 3 个水样的 OUR 响应及其上升段的 $\ln(\text{OUR})-t$ 图

Fig. 1 OUR of three raw municipal wastewater samples and the plot of $\ln(\text{OUR})-t$ for increasing OUR period

对于这种含高浓度 X_H 、低浓度 RBCOD 的污水, 本研究提出向原水中投加 RBCOD 的改进措施, 结果见图 2。改进方法取得了很好的效果, 2 d 的水样都得到了明显的 OUR 指数上升段, 拟合的相关系数也得到了提高。但对于初始 X_H 浓度过高的废水, 投加 RBCOD 会使 OUR 在短时间内达到非常高的值, 如图 2 的 A1, 3 h 内 OUR 达到了 60 mg/(L·h) 以上。如果继续投加 RBCOD, OUR 会持续增加, 导致呼吸测量中供氧不足情况的发生。因此, 外源基质的投加并非不受限。稀释原污水以降低初始异养菌浓度和投加外源基质相结合会是更好的解决方法。

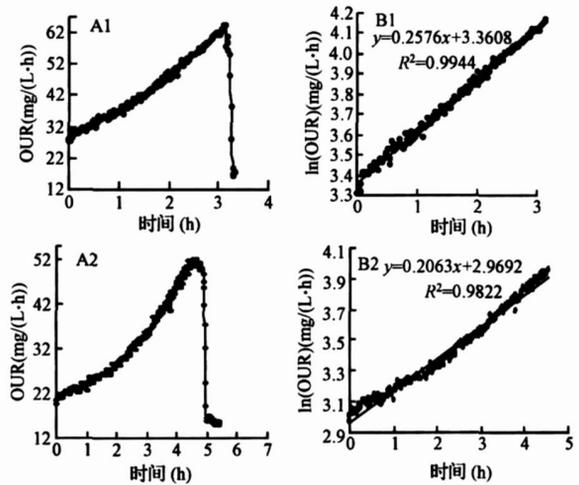


图 2 投加基质后 2 个原水水样的 OUR 响应及其上升段的 $\ln(\text{OUR})-t$ 图

Fig. 2 OUR of two raw municipal wastewater samples after addition of substrate and the plot of $\ln(\text{OUR})-t$ for increasing OUR period

2.2 2 种方法的比较

F 方法需要长时间、高频率的呼吸测量, 对测试设备有较高的要求, 测量结果受 OUR 测量精度、异养菌衰减速率和产率系数等参数取值的影响, 在活性污泥 X_H 测量中的应用还表明, 测试结果也受污泥泥龄的影响^[12]。P 方法测试过程简单、耗时短, 但依赖于异养菌理论最大比呼吸速率这一参数, 该参数随污泥种群的变化而变化, 而且难以测量。使用 2 种方法对 5 d 的原污水中的 X_H 进行测定, 结果见表 1。F 方法的测量结果小于 P 方法的测量结果, 前者是后者的 0.6 ~ 0.9 倍。回归分析表明, $X_H(0)$ (F 方法) = 0.74 $X_H(0)$ (P 方法) + 83.80, 相关系数为 0.50, 具有一定的相关性。

表 1 2 种方法得到的 5 个原水水样的 $X_H(0)$

Table 1 $X_H(0)$ of 5 raw municipal wastewater samples determined by two methods

水样编号	$X_H(0)$ (mg COD/L)		r
	F 方法	P 方法	
水样 1	160	182	0.88
水样 2	116	193	0.60
水样 3	144	185	0.78
水样 4	200	258	0.78
水样 5	165	185	0.89

注: $r = X_H(0)$ (F 方法) / $X_H(0)$ (P 方法)

2.3 某污水厂进水中 X_H 的测量

P方法的测试过程较简单,易于实际应用。使用该方 法测量了某城市污水厂 6 d 进水的 X_H , 结果见表 2。可见,所测定废水中 X_H 在总 COD 中的比例为 23% ~ 46%, 平均为 31%, 高于多数文献报道的 5% ~ 25%、平均 14% 的结果^[13], 但与 Mathieu 等^[14]报道的 13% ~ 64%、均值 34% 的结果相近。本研究所取水样的污水处理厂所在城市为典型的山地,地势起伏大,污水厂建在低洼地带,污水通过自流进入污水处理厂。因此,污水管道处于未充满状态,污水输送过程中存在跌水管段,对管道中的污水起到了曝气作用,使异养菌得以生长,导致污水中含较高的活性异养菌。实测的 RBCOD 和可生物降解 COD (BCOD) 在总 COD 中的比例明显低于文献报道结果^[13] 的现象也与大量异养菌存在的结论相一致。

表 2 废水总 COD 中 X_H 、RBCOD 和 BCOD 的比例

Table 2 Ratios of X_H , RBCOD and BCOD to total COD in raw municipal wastewater (%)

指标	水样						
	1	2	3	4	5	6	均值
$\frac{X_H}{\text{COD}_{bt}}$	26.98	45.80	34.00	29.08	28.68	23.46	31.33
$\frac{\text{RBCOD}}{\text{COD}_{bt}}$	9.13	8.90	8.25	9.43	10.08	10.34	9.35
$\frac{\text{BCOD}}{\text{COD}_{bt}}$	45.64	35.75	48.00	44.60	47.09	38.83	43.32

3 结 论

(1) 当废水中异养菌浓度较高、易生物降解基质浓度较低时,原有基质不足以支持异养菌长时间生长,呼吸测量得不到明显的呼吸速率指数上升段,影响生长过程模型拟合法对其中活性异养菌的测量。水样稀释和投加外源基质是可行的改进办法。

(2) 比呼吸速率法的测量结果较生长过程模型拟合法偏大,但存在一定的相关性。在城市污水 COD 组分表征的工作框架内,比呼吸速率法由于测试过程简单、耗时短,更具有实用价值。

(3) 用比呼吸速率法测得的某城市污水厂进水的 X_H -COD 占总 COD 的 23% ~ 46% (平均 31%), 高于多数文献报道结果。

参 考 文 献

- [1] Henze M., Gujer W., Mino T., *et al* Activated sludge model No. 2d, ASM2D. *Wat Sci. Tech*, **1999**, 39(1): 165 ~ 182
- [2] Nelson P. O., Lawrence A. W. Microbial viability measurements and activated sludge kinetics *Wat Res*, **1980**, 14: 217 ~ 225
- [3] Liebeskind M., Dohmann M. Improved method of activated sludge biomass determination *Wat Sci Tech*, **1994**, 29(7): 7 ~ 13
- [4] Nielsen P. H., Anreassen K., Wagner M., *et al* Variability of type 021N in activated sludge as determined by in situ identification and population monitoring in activated sludges *Wat Sci Tech*, **1998**, 37(4 ~ 5): 423 ~ 430
- [5] Wagner M., Amman R. I., Kampfer P., *et al* Identification and insitu detection of gram-negative filamentous bacteria in activated sludge system. *System Appl Microbiol*, **1994**, 17: 405 ~ 417
- [6] Jorgensen J. E., Eriksen T., Jensen B. K. Estimation of viable biomass in wastewater and activated sludge by determination of ATP, oxygen utilization rate and FDA hydrolysis *Wat Res*, **1992**, 26(11): 1495 ~ 1501
- [7] Munch E., Pollard P. C. Measuring bacterial biomass-COD in wastewater containing particulate matter *Wat Res*, **1997**, 31(10): 2550 ~ 2556
- [8] 张亚雷,李咏梅译. 活性污泥数学模型. 上海: 同济大学出版社, **2002**: 72
- [9] 卢培利,张代钧,张欣,等. 自动混合呼吸测量仪的开发与验证. *环境工程学报*, **2007**, 1(5): 118 ~ 123
- [10] Henze M. Nitrate versus oxygen utilization rates in wastewater and activated sludge system *Wat Sci Tech*, **1986**, 18(6): 115 ~ 122
- [11] Ubisi M. F., Jood T. W., Wentzel M. C., *et al* Activated sludge mixed liquor heterotrophic active biomass *Water SA*, **1997**, 23(3): 239 ~ 248
- [12] Cronje G. L., Beeharry A. O., Wentzel M. C., *et al* Activated biomass in activated sludge mixed liquor *Wat Res*, **2002**, 36: 439 ~ 444
- [13] 卢培利. 混合呼吸测量仪研制与活性污泥模型进水 COD 组分表征方法研究 [博士学位论文]. 重庆大学, **2006**: 31 ~ 57
- [14] Mathieu S., Etienne P. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various so/xo ratios *Wat Res*, **2000**, 34(4): 1233 ~ 1246