

以呼吸速率为基础判断活性污泥抑制类型的研究

Study on Judgment of Inhibition Type Based on Respiration Rate in Activated Sludge Process

宋英豪^{1,2} 王凯军² 倪文¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100037); (2. 北京市环境保护科学研究院 北京 100037)

摘要 通过对活性污泥工艺中微生物抑制动力学的理论分析,把好氧微生物呼吸速率动力学引入与抑制动力学的研究中。在对不同抑制类型的呼吸速率动力学分析的基础上,比较基质降解的动力学公式和呼吸速率的动力学公式的差异,确定了判别竞争性抑制和非竞争性抑制的方法,就是通过测量投加抑制物和不投加抑制物的情况下最大呼吸速率的变化情况,当不投加抑制物和投加抑制物最大呼吸速率的比值超过 1.2~1.5 时,可以认为该抑制为非竞争性抑制。本文对该方法进行了试验研究。

关键词 呼吸速率 抑制 活性污泥

Abstract In this article, through theoretical analysis about inhibition kinetics in activated sludge process, kinetics of respiration rate is inducted into the study of inhibition kinetics. Based on analysis of respiration rate kinetics of all kinds of inhibition types, a new method of judging inhibit type in activated sludge process used respiration rate is put forward after comparing the kinetic equation of substrate degradation with respiration rate. Through measuring the maximal respiration rate with the inhibitor and without the inhibitor, the non-competitive inhibition can be confirmed when the ratio on two maximal respiration rate is beyond 1.2-1.5. Afterward, an experiment about this method is carried out.

Key words Respiration Rate Inhibition Activated Sludge

活性污泥工艺处理废水的过程中微生物的活性经常会受到不同物质的影响,导致基质的降解速率下降,出水达标困难等,许多情况下是由于来水中抑制物质存在引起的。如何减少和避免抑制物质对微生物活性的抑制是活性污泥研究的一个重要领域。对活性污泥工艺中的微生物受到抑制类型的了解是有效避免抑制在基质降解过程出现的基础,同时也是活性污泥动力学模型精确模拟反应器中基质降解过程的需要。在了解抑制类型的基础上,才能更好的确定抑制动力学常数,从根本上找到破解抑制出现的方法。呼吸速率也称为耗氧速率,是单位时间内微生物消耗氧气的数量,是活性污泥好氧过程中氧气消耗速率和基质降解速率的重要指示,呼吸速率的测量仪器简单,还可以实现连续在线测量,近年来其应用研究受到了广大学者的关注^[1-2]。本文通

过理论和试验研究,提出了一种利用呼吸速率判断活性污泥所受到抑制类型的方法。该方法与常规的试验分析方法相比,只需要用呼吸速率仪测量呼吸速率即可,操作简单易行。

1 呼吸速率与抑制动力学的相关关系

活性污泥系统从反应的原理上可以分为好氧、厌氧和缺氧三种,在污水处理过程中使用最多仍然是好氧工艺,比如有机物的降解、氨氮的氧化、亚硝酸盐的氧化以及聚磷菌磷的释放等。好氧反应的主要特点是在微生物降解基质的过程中硝化一定数量的氧气,消耗氧气的数量可以作为基质降解数量的指示。呼吸速率是活性污泥好氧过程中氧气消耗速率的重要指示。因此可以通过呼吸速率来反应活性污泥过程中基质降解或消耗的速率和总量^[3]。

收稿日期: 2007-12-27
作者简介: 宋英豪(1975-),男,山东东明人,博士研究生。

呼吸速率与活性污泥反应过程的关系模型如下:

$$r_{total} = \frac{K - Y}{Y} \frac{\mu_{max} S}{K_s + S} X + r_{end} \quad (1)$$

根据抑制动力学模型, 抑制状况下的呼吸速率模型形式如下:

$$r_{total} = \frac{K - Y}{Y} \frac{\mu_{max} S}{K_s (1 + \frac{I}{K_I}) + S (1 + \frac{I}{K_{II}})} X + r_{end} \quad (2)$$

上式中: K —产率变化常数(碳氧化为 1, 氮氧化为 3.43, 亚硝酸氧化为 1.14)^[3]

Y —产率系数, S —基质浓度, X —微生物浓度, K_s —饱和常数

K_I 项与 K_{II} 项在模型中一般情况下并不同时出现。竞争性抑制情况下 K_I 项出现, 而 K_{II} 项并不出现。在其它抑制类型情况下, K_I 项不出现而 K_{II} 项出现。对于不同的抑制类型, 呼吸速率的模型稍有不同, 主要是在抑制项出现的情况。

2 基于呼吸速率判断抑制类型的原理

据前所述, 抑制主要包括竞争性抑制、非竞争性抑制、底物抑制和产物抑制。抑制类型主要根据抑制物的性质来定。底物抑制和产物抑制非常易于判断, 因为在一般的污水处理过程中基质的种类和数量非常明确, 如果存在底物抑制也非常容易发现, 比如, 亚硝化反应过程中自由氨对亚硝化过程的抑制, 含酚废水处理中高浓度酚对酚降解的抑制。产物抑制也比较容易判断, 因为对与确定的污水其反应过程中的底物是确定, 是否存在底物抑制可以非常明确的给出。除产物抑制和底物抑制外, 由不参与反应器内反应过程的抑制物造成的抑制也非常多。由于抑制物并不参与主反应过程, 对其监视和了解的并不够, 许多情况下对该种抑制物质是竞争性抑制和非竞争性抑制并不清楚。为了更好的控制抑制物对反应过程的影响, 深入了解抑制物的抑制过程是非常重要的, 分清抑制物是竞争性抑制或是非竞争性抑制是最基本的要求。

为了利用呼吸速率来判断抑制物是竞争性和非竞争性抑制, 首先分析竞争性抑制反应过程呼吸速率模型和非竞争性反应过程呼吸速率模型。竞争性抑制基质呼吸速率模型如下:

$$r_{total} = \frac{(K - Y) \mu_{max}}{Y} \frac{S}{K_s (1 + \frac{1}{K_I}) + S} X + r_{end} \quad (3)$$

从上述公式可以看出, 基质降解速率和呼吸速率的主要差别在于产率项($K - Y$)和内源呼吸速率项 r_{end} , 因此呼吸速率可以作为基质降解速率的比例体现。当有竞争性抑制物质存在时, 对基质降解速率和呼吸速率的影响主要是增大了饱和常数项的数值, 但是当基质浓度高于一定程度时, 基质降解速率和呼吸速率基本达到最大值时, 抑制物并没有对基质降解速率最大值和呼吸速率最大值的数值产生多少影响, 非竞争抑制情况下呼吸速率曲线的对比图见图 1。

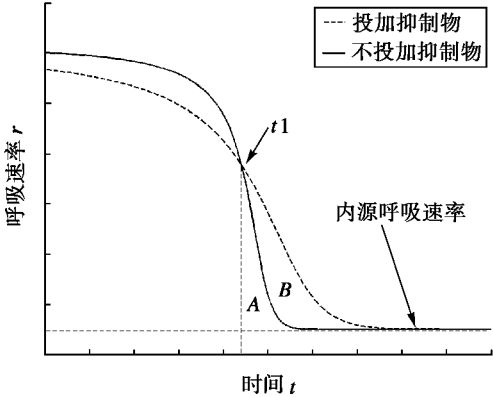


图 1 竞争抑制情况下呼吸速率变化曲线
非竞争性抑制呼吸速率模型如下:

$$r_{total} = \frac{(K - Y) \mu_{max}}{Y} \frac{S}{K_s + S (1 + \frac{1}{K_{II}})} X + r_{end} \quad (4)$$

从非竞争性抑制基质降解速率和呼吸速率模型的公式来看, 同样呼吸速率可以作为基质降解速率的比例体现。当有非基质性抑制物存在时, 对基质降解速率和呼吸速率的影响主要是影响莫诺德项分母部分中基质浓度数值的大小, 增加抑制物浓度与抑制常数的比值倍数的基质浓度。当基质浓度增加时, 放大效应也随着基质浓度的增加而增加, 因此当基质浓度增加非常较高浓度时, 饱和常数相对基质浓度来说比较少, 基本可以忽略, 达到了最大降解速率和最大呼吸速率, 但此时的最大呼吸速率值和最大基质降解速率值为抑制物不存在时最大值的 $1/(1 + I/K_{II})$ 倍。由于 I 和 K_{II} 均为正数, 因此 $1/(1 + I/K_{II})$ 是小于 1 的, 因此受到非竞争性抑制时, 能够达到的最大呼吸速率值和最大基质降解速率值均少于正常情况下的最大值。非竞争抑制情况下呼吸速率曲线的对比见图 2。

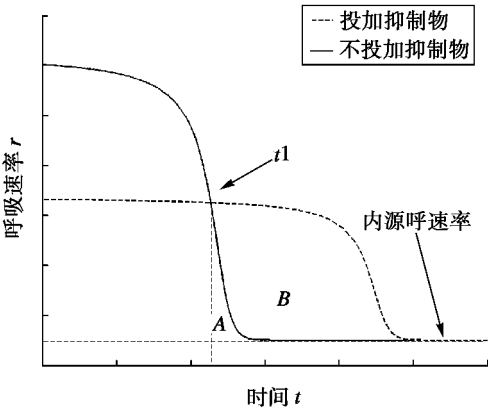


图2 非竞争抑制下的呼吸速率变化曲线

从前述分析来看, 可以通过比较在较高基质浓度下能够达到的最大呼吸速率值与不存在抑制物时的最大呼吸速率值直接的差距来判断该抑制物的抑制类型。公式如下:

$$J = \frac{r_{\max}}{r'_{\max}} \quad (5)$$

上式中: J —抑制比例

$r_{\max}$ —正常情况下的最大呼吸速率

$r'_{\max}$ —抑制情况下的最大呼吸速率

当为竞争性抑制时, J 的值应该约等于 1, 而非竞争性抑制时 J 等于 $1 + I/K_i$, 一般情况下应大于 1.2~1.5 以上。一般情况下在基质浓度达到饱和和常数项的 10~15 倍以上时可以认为, 基质降解速率和呼吸速率达到了最大值。

3 抑制类型判断的实验研究

高含盐废水中的盐特别是 NaCl 对活性污泥系统中的微生物具有一定的抑制作用, 为了判断 NaCl 对微生物抑制的类型, 本研究对 NaCl 抑制前后的呼吸速率进行了研究。

3.1 试验材料与装置

主要的装置包括: 本试验所采用的反应器为 SBR 反应器, 是一个矩形玻璃缸, 尺寸为 300×270×520mm。空气泵 1 套, 溶解氧为 B&C OD7685, 氧化还原电位计为 B&C PH7685, 供气管路上装有转子流量计。在线呼吸速率测定仪 1 套。

主要材料: 本实验所用的原水为人工配水, 即用自来水添加一定的营养液。C:N:P 按 100:5:1 投加, C 为葡萄糖, N、P 分别为硫酸氨、磷酸二氢钾, K 的投加量按由磷的投加量确定。微量元素包括硫酸镁、氯化钙、三氯化铁等。抑制剂

NaCl 为分析纯。

3.2 实验过程

首先, 把正常运行的 35L SBR 反应器停止进水后曝气 24h, 同时测量呼吸速率, 然后沉淀排水后, 投加一定浓度人工配水 2L, 然后加自来水稀释至 35L, 保持起始的 COD 浓度在 1500mg/L 左右, 然后开始曝气并使用在线呼吸测量仪连续测量呼吸速率。24h 后停止曝气。沉淀排水后, 投加一定浓度人工配水 2L 和 200mg/L NaCl 溶液, 然后加自来水稀释至 35L, 保持起始的 COD 浓度在 1500mg/L 左右, NaCl 的浓度在 20g/L 左右, 再开始曝气并使用在线呼吸测量仪连续测量呼吸速率 24h。

3.3 结果讨论

根据实验安排, 人工配水是以葡萄糖为主的溶液, 葡萄糖的饱和常数在 30~80mg COD/L 之间, 因此本实验开始, 均可以认为达到了最大呼吸速率值。呼吸速率测量的结果见图 3。

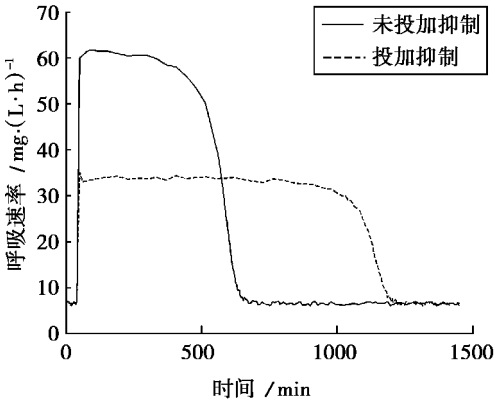


图3 NaCl 对葡萄糖降解抑制实验的呼吸速率曲线

从上图可以看出, 投加抑制剂后最大呼吸速率下降的幅度非常大, 同时呼吸速率下降曲线的曲率比较一致, 因此该抑制为非竞争性抑制的可能性非常大。首先确定上述两个实验过程中最大内源呼吸速率的数据情况: 最终的内源呼吸速率为 6.5mg/L·h, 最大呼吸速率值分别为 54.5mg/L·h 和 27.5mg/L·h。根据公式(5) 两个过程最大外源呼吸速率的比值 J 为 1.99, 因此可以认为 NaCl 对葡萄糖降解过程的抑制为非竞争性抑制。通过该方法确定的 NaCl 对葡萄糖降解抑制类型与其它文献的报道是一致的^[5]。

(下转第 22 页)

$$\left[\frac{4.344C_2}{\frac{0.335}{HRT}(1.877 + C_2)} + C_2 \right] \quad (19)$$

式(19)表示的就是系统进、出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度之间的关系。只要确定工艺的 HRT, 知道了进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度 C_0 , 就可以预测出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度 C_2 。

6 动力学模型的验证

为了对系统 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降解的动力学模型进行验证, 分别对系统在不同停留时间下稳态运行结果与由式(18)和(19)得出的理论计算值进行比较。总体上实验结果与模型预测结果吻合良好, 尤其是 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降解动力学模型的预测值与实验值非常接近; 但是在负荷很大时, COD_{Cr} 降解动力学模型与实验值的差距略有增加, 分析认为, 这是由于系统在高负荷下, 异养菌的活性和降解能力受到较大程度影响所致。

7 结论

(1) 采用示踪应答法测定反应器停留时间分布密度函数, 对系统中各反应器的流动模型进行了研究, 分析认为 A 池与 O 池分别以推流和完全混合为主要流态特征。

(2) 对 A—O₁—O₂ 生物膜系统去除模拟废水, 建立了 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降解的动力学模型。在相应假设的基础上采用不同的动力学基础模型, 并根据测定的实验数据进行线性回归, 求取相关的动力学参数, 最后得出 A、O₁ 和 O₂ 各单级以及系统整体对于 COD_{Cr} 降解和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化的动力学模型。模型的建立也为该生物膜系统的实际工程设

计和应用提供了理论依据。

参 考 文 献

1. Janning K F, Harremoës P, Nielsen M. Evaluating and modeling the kinetics in a full scale submerged denitrification filter [J]. Water Science and Technology, 1995, 32(8): 115– 123.
2. R. Del Pozo, V. Diez. Organic matter removal in combined anaerobic– aerobic fixed– film bioreactors[J]. Water Science and Technology, 2003, 37(15): 3561– 3568.
3. Bođík I, et al. Gašparíková. Municipal wastewater treatment in the anaerobic– aerobic baffled filter reactor at ambient temperature [J]. Water Science and Technology, 2002, 46(8): 127– 135.
4. 李彦春, 冯明谦, 李振雷, 等. 常温厌氧、好氧组合工艺处理城市污水研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(4): 17– 20.
5. 白韬光, 杨雪飞, 周建仁. A/O 接触氧化法处理城市生活污水的工程实践[J]. 环境工程, 2001, 19(5): 54– 55.
6. 何星海, 武江津, 常丽春, 等. 官厅水库入库水生物接触 A/O 工艺低温试验研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 99– 102.
7. 候立安. 接触曝气法处理小规模生活污水的动力学模型[J]. 水处理技术, 1994, 20(1): 40– 44.
8. 田园, 邹家庆. 生物接触氧化法处理山梨酸废水的动力学[J]. 南京化工大学学报, 2001, 23(4): 71– 72.
9. 徐伟锋, 孙力平, 古建国, 等. DO 对同步硝化反硝化影响及动力学[J]. 城市环境与城市生态, 2003(2): 8– 10.
10. Zhang Shulin and Peter M. Huck. Parameter estimation for biofilm processes in biological water treatment[J]. Wat. Res., 1996, 30(2): 456– 464.
11. 国家环保局《水和水质检测分析方法》编委会编. 水和水质监测分析方法, 第三版[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994. 102– 356.
12. 戚以政. 生化反应动力学与反应器, 第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
13. 顾夏声. 废水生物处理数学模式(第二版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.

(上接第 9 页)

4 结论

通过分析在好氧情况下不同抑制类型的特点, 给出了不同抑制情况呼吸速率的动力学公式。通过基质降解的动力学公式和呼吸速率的动力学公式的差异, 确定了判别竞争性抑制和非竞争性抑制的方法, 就是测量投加抑制物和不投加抑制物的情况下最大呼吸速率的变化情况, 当不投加抑制物和投加抑制物最大呼吸速率的比值超过 1.2~ 1.5 时, 可以认为该抑制为非竞争性抑制。该方法简单易行, 便于操作使用。

参 考 文 献

1. 顾夏声. 废水与生物处理数学模式[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
2. Henri Spanjers, Respirometry in Activated Sludge, Doctoral Thesis, 1990.
3. Henry Spanjers, Towards A Simulation– benchmark for Evaluating Respirometry– based Control Strategies, Wat. Sci. Tech., 1998, 37(12): 219– 226.
4. Nancy I. Lopez, Controls on nitrification in a water– limited ecosystem: experimental inhibition of ammonia– oxidising bacteria in the Patagonian steppe, Soil Biology & Biochemistry, 2003, 35: 1609– 1613.
5. 崔有为, 王淑莹, 甘湘庆, 生物处理含盐污水的盐抑制动力学, 环境污染治理技术与设备 2005, 6(5): 38– 41.