

李 昂, 张雁秋, 李 燕. 聚磷菌厌氧释磷性能及其模型的拟合[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(7): 364–366.

聚磷菌厌氧释磷性能及其模型的拟合

李 昂¹, 张雁秋², 李 燕²

(1. 江苏省徐州市环境保护科学研究所, 江苏徐州 221006; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

摘要:生物除磷的主要途径是利用除磷菌(包括 PAOs 和 DPB)的过量吸磷作用。PAOs 在厌氧阶段的释磷量越多, 在好氧阶段的吸磷量也就越多。厌氧阶段的污泥浓度越高、释磷时间越长, PAOs 的释磷效果越好, 释磷量越多; 有机物种类直接影响 PAOs 厌氧释磷效率。针对聚磷菌厌氧释磷性能建立模型 $P_t = P_m / [1 + (P_m - P_0)e^{-KP_m t} / P_0]$, 利用 1stOpt 软件和 Excel 软件进行拟合, 效果良好。在污泥性状、进水水质基本一致的情况下, 污泥浓度越高, PAOs 含量越高, PAOs 体内的最大可释磷的质量浓度 P_m 越高, 厌氧释磷速率常数 K 基本相当。

关键词:厌氧释磷; 释磷模型; 污泥浓度; 有机物; 模型拟合

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)07-0364-03

生物除磷系统中, 一般认为磷的去除有微生物合成作用及除磷菌(包括 PAOs 和 DPB)的过量吸磷作用 2 条途径。除磷菌的过量吸磷是磷去除的主要途径, 通常要求除磷菌顺序经历厌氧与好氧阶段。在厌氧阶段, PAOs 释放细胞内以聚磷酸盐(Poly-P)形式贮存的磷酸盐, 消耗合成的糖原而产生能量, 供其摄取环境中的有机碳源, 并以聚 β -羟基丁酸盐(PHB)的形式贮存在细胞内。在好氧或缺氧条件下, PAOs 和 DHB 分别以氧和硝态氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)作为电子受体, 氧化细胞内贮存的 PHB 产生能量, 供其从环境中过量吸磷。有研究表明, PAOs 在厌氧阶段的释磷量越多, 在好氧段的吸磷量也就越多。国外众多研究者对生物除磷的机理进行了深入研究, 并开发出多个代谢机理模型, 颇具代表性的有 Comeau-Wentzel 模型^[1-2]、Mino 模型及改进的 Mino 模型, 其中 Mino 模型能很好地解释试验中所观察得到醋酸(HAc)的厌氧吸收量、PHB 合成、糖原的利用及 CO_2 的产生等过程。例如, Smolders 等测试了厌氧段糖原和 PHB 含量的变化及每吸收 1 cmol HAc 所产生的 CO_2 的量, 结果发现 Mino 模型能很好地描述该试验现象^[3]。但这些模型较复杂, 考虑的因素较多, 在实际应用中比较繁琐。针对 PAOs 在厌氧条件下的释磷过程进行分析, 结果发现, PAOs 的释磷速率与体内最大释磷量、可以利用的有机物量、对 HAc 的厌氧吸收量、PHB 合成、糖原的利用及 CO_2 的产生等过程等有关。综合而言, PAOs 的厌氧释磷速率与体内最大释磷量、污水中的含磷量以及环境条件等因素有关。

1 厌氧释磷模型的建立

研究发现, 提高生物除磷系统效率的关键是提高厌氧释磷量, 而提高厌氧释磷量的核心环节是刺激聚磷微生物合成更多的 PHB。聚磷和糖原对挥发性脂肪酸的厌氧吸收及 PHB 的合成而言都是必需的, 且都有可能成为限制因素, 从而影响整个系统的运行效果。由此可见, PAOs 的厌氧释磷性

能主要体现在其体内可以释放的最大磷量, 本研究将其定义为 PAOs 的最大可释磷量, 为了便于模型的推导、建立、仿真以及实际应用, 模型中以 PAOs 体内的最大可释磷浓度来体现这一概念, 记为 P_m (mg/L)。

废水生物除磷系统中稳定运行条件下的厌氧释磷过程与 PAOs 体内最大释磷量、污水中的磷浓度以及厌氧释磷速率常数 K 有关, 综合 Eckenfelder 模型在低有机物浓度时的反应模型, 笔者提出 PAOs 厌氧释磷模型:

$$\frac{dP}{dt} = KP(P_m - P). \quad (1)$$

式中: P 为污水中的总磷浓度; t 为释磷时间。式(1)可转化为:

$$P_t = P_m / [1 + (P_m - P_0)e^{-KP_m t} / P_0]. \quad (2)$$

式中: P_0 为污水中在 0 时刻的总磷浓度; P_m 为最大可释磷质量浓度, mg/L, 与 PAOs 在污泥中的比例及其特性有关; K 为 PAOs 厌氧释磷速率常数, min^{-1} , 与污泥浓度、有机物种类和数量有关。

2 厌氧释磷的效能

2.1 试验用水

试验用水采用人工合成模拟低碳源城市废水, 主要成分包括淀粉、葡萄糖、 NH_4Cl 、 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 及 $\text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等微量元素, 其污水化学需氧量(COD_{Cr}) 200 ~ 400 mg/L、五生化需氧量(BOD_5) 150 ~ 350 mg/L、总氮含量 60 ~ 90 mg/L、铵态氮($\text{NH}_3 - \text{N}$) 含量 60 ~ 80 mg/L、总磷含量 3 ~ 5 mg/L, pH 值 7 ~ 8。

2.2 污泥培养与驯化

试验所需污泥取自江苏徐州某城市污水处理厂二沉池剩余污泥。由于剩余污泥处于厌氧环境较长, 已经发黑、发臭, 须对其进行培养和驯化。在污泥培养期间进行进出水 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和总磷浓度检测以及污泥生物相的镜检观察。

2.3 试验方法

将驯化培养成熟的活性污泥于 4 000 r/min 下离心 20 min, 去掉上清液, 备用。取离心处理后的污泥若干, 置于

收稿日期: 2013-06-27

作者简介: 李 昂(1982—), 女, 江苏徐州人, 博士, 中级工程师, 主要从事水污染控制方面的研究工作。E-mail: hellen556@126.com。

烧杯中,加入模拟废水至烧杯 1 000 mL 刻度线处,然后进行搅拌,同时测定烧杯中泥水混合液的污泥浓度。搅拌一定时间,过滤,测定滤液中的 COD_{Cr} 和总磷浓度。

通过改变污泥用量调节烧杯中的污泥浓度,使污泥浓度分别为 1 000、2 000、3 000、6 000 mg/L,搅拌吸附时间分别为 0、10、15、20、25、30、35、40 min。

2.4 结果与分析

2.4.1 吸附时间和污泥浓度对厌氧释磷的影响 由图 1 可以看出,不同污泥浓度条件下,污水中的总磷浓度随吸附时间的延长而逐渐升高。这是因为反应初期,PAOs 体内可释磷量最多,利用系统中较充足的小分子有机碳源释磷,总磷浓度急剧升高。随着反应的进一步进行,污水中的挥发性有机酸(VFAs)较少,在较短时间内,大分子有机物降解为小分子有机物的量较少,且 PAOs 体内的可释磷量有限,因此总磷浓度虽有所升高但并不明显。较高的污泥浓度条件下,PAOs 含量较多,因此释磷量也较多。

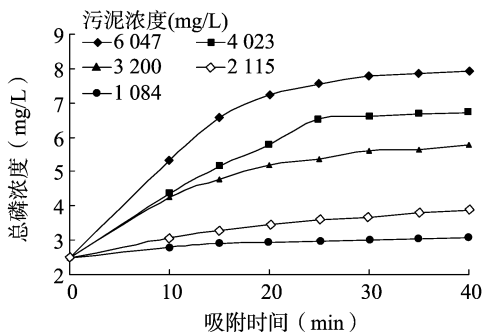


图1 吸附时间和污泥浓度对厌氧释磷的影响

2.4.2 有机物种类对厌氧释磷的影响 分别利用葡萄糖和醋酸钠为有机物进行配水,考察 PAOs 在 2 种人工合成废水和实际城市废水中的厌氧释磷能力,结果如图 2 所示。

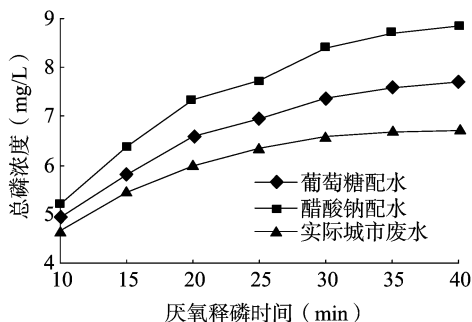


图2 有机物种类对厌氧释磷的影响

本研究结果表明,PAOs 在葡萄糖配水、醋酸钠配水和实际城市废水中的厌氧释磷趋势基本一致,但厌氧释磷效率有所不同。其中,醋酸钠配水的释磷效率最高,实际城市废水的释磷效率最低,而葡萄糖配水的释磷能力介于两者之间。

PAOs 在利用不同基质的过程中对磷的释放存在明显差异。污水中易降解的物质对除磷效果的影响主要表现在厌氧释磷上,水体中易降解物质的含量影响释磷量,易降解物质越多,释磷越充分,PHB 合成越多,在好氧阶段就能提供更多能量用于过量吸磷,总磷去除率就越高^[4]。这是由于 PAOs 在厌氧状态下直接吸收 VFAs 形成 PHB,释放出磷酸盐。葡萄

糖分子较大,必须先将其转化为 VFAs 后才能被 PAOs 利用,从而促使磷的释放。有研究发现,以葡萄糖为唯一碳源时,厌氧阶段的释磷量为 0^[5]。这可能是由于该系统中不含有可将葡萄糖转化为 VFAs 的产酸菌,而 PAOs 又无法直接利用葡萄糖,因此厌氧释磷没有发生。实际城市废水成分比较复杂,一些有机物必须在厌氧环境下先经水解作用转化为葡萄糖,再由葡萄糖转化为 VFAs 后才能被 PAOs 利用,进而诱发磷的释放,所以释磷速率主要取决于实际废水中的大分子有机物转化为低分子有机物基质的速率;而一些大分子有机物在厌氧环境下被发酵水解成 VFAs 的速度比较慢,而且一些中间代谢产物不易被 PAOs 吸收利用,在这种情况下,PAOs 体内的聚磷酸盐分解较慢,因此,释磷速率低于葡萄糖和醋酸钠 2 种基质。另一方面,PAOs 吸收 VFAs 形成 PHB 并释放出磷酸盐,在这个过程中,PAOs 吸收的 VFAs 量越多,释放的磷量也就越多。醋酸钠配水、葡萄糖配水和实际城市废水这 3 种水中含有的 VFAs 含量依次减少,所以厌氧释磷量也依次减少。

3 厌氧释磷模型拟合分析

3.1 不同污泥浓度下的厌氧释磷模型拟合曲线

将污泥浓度为 6 047、4 023、3 200、2 115、1 084 mg/L 的污水总磷浓度随释磷时间变化的试验数据与厌氧释磷模型进行拟合,结果如图 3 所示。

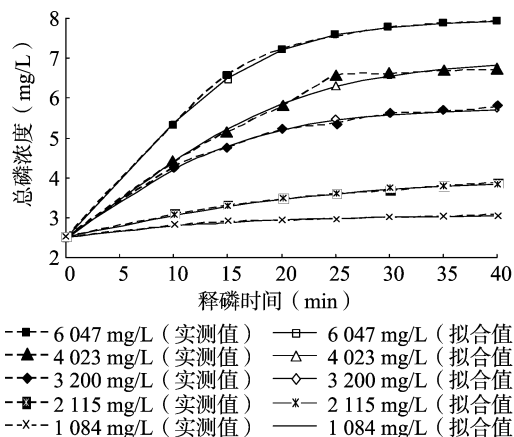


图3 不同污泥浓度的厌氧释磷模型拟合曲线

3.1.1 6 047 mg/L 的污水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,临界决定系数为 0.855 4,在污泥浓度 604 7 mg/L 条件下的厌氧释磷模型的 $r^2=0.999 4 > 0.855 4$,说明回归所得出的结果是极显著的。采用相对误差法对污泥浓度 6 047 mg/L 条件下的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.213% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

3.1.2 4 023 mg/L 的污水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,在污泥浓度 4 023 mg/L 条件下的厌氧释磷模型的 $r^2=0.997 5 > 0.855 4$,这说明回归所得出的结果是极显著的。采用相对误差法对污泥浓度 4 023 mg/L 条件下的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.334 3% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

3.1.3 3 200 mg/L 的污水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$

时,在污泥浓度 3 200 mg/L 条件下的厌氧释磷模型的 $r^2 = 0.997 0 > 0.855 4$,这说明回归所得出的结果是极显著的。采用相对误差法对污泥浓度 3 200 mg/L 条件下的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.346 0% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

3.1.4 2 115 mg/L 的污水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,在污泥浓度 2 115 mg/L 条件下的厌氧释磷模型的 $r^2 = 0.996 5 > 0.855 4$,这说明回归所得出的结果是极显著的。采用相对误差法对污泥浓度 2 115 mg/L 条件下的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.294 9% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

3.1.5 1 084 mg/L 的污水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,在污泥浓度 1 084 mg/L 条件下的厌氧释磷理论模型的 $r^2 = 0.996 6 > 0.855 4$,这说明回归所得出的结果是极显著的。采用相对误差法对污泥浓度 1 084 mg/L 条件下的厌氧释磷理论模型进行检验,中值误差 = 0.201 9% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

3.2 不同有机物条件下的厌氧释磷模型拟合曲线

PAOs 厌氧释磷过程中,将葡萄糖配水、醋酸钠配水、实际污水中总磷浓度随释磷时间 t 变化的试验数据与厌氧释磷模型进行拟合,结果如图 4 所示。

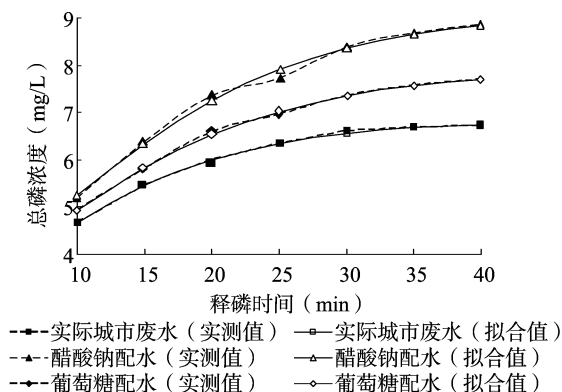


图4 不同有机碳源条件下的厌氧释磷模型拟合曲线

3.2.1 葡萄糖配水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,在葡萄糖配水中的厌氧释磷模型的 $r^2 = 0.998 2 > 0.855 4$,说明回归所得结果是极显著的。采用相对误差法对葡萄糖配水中的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.399% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

3.2.2 醋酸钠配水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,在醋酸钠配水中的厌氧释磷模型的 $r^2 = 0.995 4 > 0.855 4$,说明回归所得结果是极显著的。采用相对误差法对醋酸钠配水中的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.755% < 10%,这说

明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述污泥厌氧吸附中的磷释放过程。

3.2.3 实际污水 当 $n=8$ 、显著性水平 $\alpha=0.001$ 时,在实际废水中的厌氧释磷模型的 $r^2 = 0.999 1 > 0.855 4$,这说明回归所得出的结果是极显著的。采用相对误差法对实际废水中的厌氧释磷模型进行检验,中值误差 = 0.217% < 10%,这说明实测值与拟合值拟合较好,因此可以认为该模型能较好地描述 PAOs 在污泥吸附期间的磷释放过程。

4 结论

PAOs 厌氧释磷量越多,其好氧吸磷量也就越多。厌氧段的污泥浓度越高、吸附时间越长,PAOs 的释磷效果就越好,释磷量就越多;有机物种类直接影响 PAOs 的厌氧释磷效率。PAOs 的厌氧释磷过程中,PAOs 的释磷速率与体内最大释磷量和污水中的总磷浓度有关。PAOs 的厌氧释磷模型为 $P_t = P_m / [1 + (P_m - P_0) e^{-K P_m t} / P_0]$ 。

通过将不同污泥浓度条件下,污泥吸附期间水中总磷浓度随时间变化的试验数据与厌氧释磷模型进行拟合分析,数据拟合效果良好,并确定相应的参数 P_m 、 P_0 、 K 。通过相关性检验说明该模型能较好地描述不同污泥浓度条件下的 PAOs 厌氧释磷过程。

在污泥性状、进水水质基本一致的情况下,污泥浓度越高,PAOs 含量越多,PAOs 体内的最大可释磷浓度越高,厌氧释磷速率常数基本相当。从试验数据和模型拟合结果可以看出,污泥浓度越高, P_m 越大, K 基本一致。

在污泥浓度、污泥性状一致的情况下,不同有机碳源条件下的厌氧释磷效率也有所不同。当碳源为醋酸钠时,PAOs 可利用的 VFAs 较多,体内可释放的磷量也越多,因此, P_m 最大。值得注意的是,此时的 K 并不能单独以有机物种类来判断其大小,而应综合考虑最大可释磷量的变化。

参考文献:

- [1] Comeau Y, Hall K J, Hancock R E W, et al. Bilchemical model for enhanced biological phosphorus removal [J]. Wat Res, 1986, 20 (12): 1511 - 1521.
- [2] Wentzel M C. Metabolic behavior of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphate removal - a biochemical model [J]. Water South Africa, 1986, 12 (4): 81 - 92.
- [3] Smolders G F, van der Meij J, van Loosdrecht M C, et al. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 43 (6): 461 - 470.
- [4] 何争光, 温晓灿. 葡萄糖为碳源时生物除磷系统的影响因素研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29 (2): 103 - 106.
- [5] Kargi F, Uygur A, Başkaya H S. Phosphate uptake and release rates with different carbon sources in biological nutrient removal using a SBR [J]. Journal of Environmental Management, 2005, 76 (1): 71 - 75.