

分压差法测定污泥活性

武汉市葛店化工厂 武汉医学院卫生系

随着我国环境保护工作的迅速发展,污水生化处理设施日渐增多,开展污泥活性的测试工作是一项急待解决的问题。

关于如何测试污泥的活性,主要途径有污泥微生物体内三磷酸腺苷的测定,脱氢酶活性的测试和污泥吸氧量的估算等,前两种方法设备操作条件要求较高,推广应用常受条件限制,我们采用测量在一定条件下污泥耗氧的速率,来代表它的活性。

一、原 理

设废水中的某种有机物在活性污泥中需氧微生物的作用下被降解的过程,可以用下述简式来表示(为简单起见省略式中各项的系数):



式中: x ——某些被降解的有机物。

O_2 ——需氧微生物在降解 x 时所需用的氧量。

y, z ——降解产物。

按照化学动力学的原理,这一降解过程进行的速率可以 $-\Delta[O_2]/\Delta t$ 来表示。

$-\Delta[O_2]$ 是废水中 O_2 浓度的降低, Δt 是观察的时间,因而 $-\Delta[O_2]/\Delta t$ 是单位时间内废水中 O_2 浓度的降低,其绝对值愈大,说明这一降解过程进行得愈快,也就是说该废水中污泥的活性愈大。

关于怎样测量污水或污泥的 $-\Delta[O_2]/\Delta t$, 方法是在测量瓶中充满约三分之一容积的水样,在密闭情况下测量瓶内空气中氧分压(以 P_{O_2} 表示)随时间的变化, ΔP_{O_2} 是随 $[O_2]$

变化的,也可把上述简单反应式看作是液相 x 与气相 O_2 之间的反应。我们采用测 P_{O_2} 随时间的变化(即 $-\Delta P_{O_2}/\Delta t$) 来代表污泥的活性;考虑到污泥的吸氧速率与污泥量有关,因此在污泥浓度变化较大时,可采用 $-\Delta P_{O_2} \cdot \Delta V^{-1} \Delta t^{-1}$ 来表示污泥的活性,这里 ΔV 是所用污泥的容积。如果用液压计测量 ΔP_{O_2} , 测压液可用下述配方组成:

氯化钠	23 克	} 加水溶解至 500 毫升。
络胆酸钠	5 克	
碱性复红	0.05 克	

此测压液的比重在室温下约为 1.033(需用比重计测试调整), 1000 厘米液柱为一个标准大气压。

二、装 置

测量反应瓶内空气中氧气的分压,易受二氧化碳,水蒸汽和由于污水污泥的复杂成份所可能释放出来的其它气体以及搅拌速度,观测时温度变化等多种因素的影响,为了克服上述种种困难,我们采用了双瓶(一为测量瓶另一为对照瓶,容积均为 250 毫升)。对比测量 P_{O_2} 的装置见图 1。

图 1 中: 1. 用一个电动机装上一个齿轮用以带动两个规格完全一样的吻合齿轮。所构成的双盘等速电力搅拌器,这样搅拌速度和电动机发热的条件就会一致。2. 搅棒。3. 污水样。4. 瓶内空气占有的空间。5. 磨口玻塞上加水封不易漏气。6. 三通活塞。7. 悬挂 KOH 吸收杯的玻璃钩。8. 具磨口的 U 形气压计。

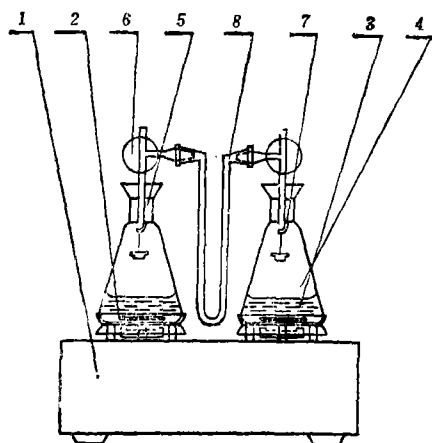


图1 改进的污泥活性测定装置

图1的要点是双瓶的条件完全一致，如果双瓶中装上同样的污水或污泥，则在搅动及温度条件一致时，两瓶中气体的压强一样，U形气压计中两边高度应相等即 $\Delta h = 0$ (h 表示两边液柱的高度， Δh 表示两边的高度差)，如果在一瓶中加入致死量的杀菌剂(例如饱和 HgCl_2 溶液)则当此瓶中的微生物被杀灭、而失去活力后另一瓶内微生物的活动所消耗的氧量，便导致U形气压计两边的液柱高度失去平衡，产生 Δh ，此 Δh 可代表此测量瓶中 P_{O_2} 的下降。

关于用U形气压计两边的高度差 Δh 来代表 $-\Delta P_{O_2}$ 可从下述计算式中看出。在讨论这个问题以前，先提出一个前提即双瓶处于密闭搅拌状态时两瓶中的水蒸汽都是饱和的，因而双瓶中水蒸汽的分压 (P_{H_2O}) 对 Δh 不产生影响，我们在讨论 Δh 与 P_{O_2} 的关系时不考虑 P_{H_2O} 。

设U形气压计玻璃管内部横断面积为 A 。

当 $\Delta h = 0$ 时：

双瓶中空气的容积均为 V 。

克分子数均为 N (不包括水蒸汽分子)。

压强均为 P_0 。

当 $\Delta h > 0$ 时：

测量瓶中空气的容积为 $V - (\Delta h/2) \cdot A$ 。

克分子数为 N' 。

压强为 $P_{\text{测}}$ 。

对照瓶中空气的容积为 $V + \frac{\Delta h}{2} A$ 。

克分子数仍为 N 。

压强为 $P_{\text{对}}$ 。

则：

$$P_{\text{测}} = \frac{N'RT}{V - \frac{\Delta h}{2} A}$$

$$P_{\text{对}} = \frac{NRT}{V + \frac{\Delta h}{2} A}$$

如选择U形气压计的玻璃管内径为0.2—0.3厘米，最高观测压差为20厘米时， $\frac{\Delta h}{2} A$ 为0.30—0.70毫升，而 V 为150—200毫升，上式分母中的 $\frac{\Delta h}{2} A$ 项可以忽略不计。

因此：

$$P_{\text{测}} = \frac{N'RT}{V}$$

$$P_{\text{对}} = \frac{NRT}{V}$$

$$\Delta h = P_{\text{对}} - P_{\text{测}} = \frac{(N - N')}{V} RT$$

$N - N'$ 是双瓶中气体克分子数之差，它代表测量瓶中被污水吸收的氧的克分子数即 Δn_{O_2} 。

因此：

$$\Delta h = \frac{\Delta n_{O_2}}{V} RT = \Delta P_{O_2}$$

三、实 验

下述的一些实验结果是在图1的装置上进行的，下面援引部分实验结果，以便对本测试方法的情况能进行一些初步的分析。

(一) 测试方法精确度的测定

1. 取生化曝气池含泥污水 (污泥容积为

20%)两份各 100 毫升,分别装入图 1 的双瓶中并放入搅棒、挂上 KOH 池。

2、盖上瓶塞并加水封,关上排气孔。开动搅拌器,如果 U 形气压计中两边液面平衡,表示仪器正常,否则应检查漏气或排除其他故障使达平衡。

3. 往对照瓶中加入 5—10 毫升饱和 HgCl_2 溶液,往测量瓶中加入等量蒸馏水,打开两瓶的通气孔,搅拌 15 分钟进行杀菌。

4. 关上两瓶的通气孔,开动搅拌器,观测 10 分钟,记下 Δh ,算出污泥活性。

5. 对同一样品重复上述测定 5 次,整个调试测定时间延续 4 小时,结果见表 1。

表 1 双瓶法(分压差法)精确度的测试结果

Δh (毫米)	污泥活性 (毫米·毫升 ⁻¹ ·小时 ⁻¹)	活性 平均值	标准偏差
18.3	5.49	5.22	$\delta = \sqrt{\sum(x-\bar{x})^2/n-1}$ = 0.25
18.0	5.40		
17.5	5.25		
17.0	5.10		
16.2	4.86		

从表 1 中可以看出,测试结果的标准偏差值,除了同测试方法本身因素有关外,如果对同一样品的测试时间延续过长,活性有逐渐缓慢下降趋势,这也对上述标准偏差有影响。但上述数据的偏差系数为 $\frac{0.25}{5.22} \times 100 = 4.7\%$,这种离散度还是容许的。

(二) 测试污泥活性时 Δt 域值的选择

为了确定在测定 $\Delta h/\Delta t$ 时, Δt 的取值范围应当规定为多少,才使测定结果有代表性。为此我们曾选择几种泥样,进行 $\Delta h-\Delta t$ 关系的多次观测,最长的曾观测过 3 小时,现将观测结果以 Δh 为纵座标, Δt 为横座标图示如下(图 2)。

从图 2 可以看出 $\Delta h-\Delta t$ 接近直线关系,而 $\Delta h/\Delta t$ 是这一直线的斜率,这样在 1 小时以内 Δt 取值的长短和范围关系不大,一般只

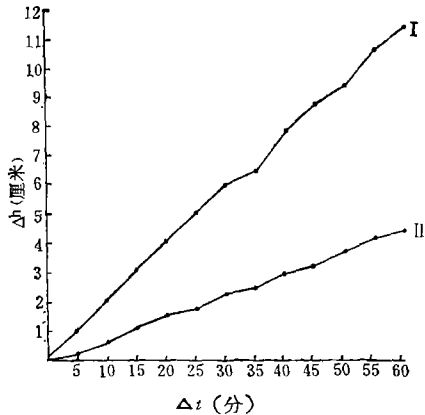


图 2 $\Delta h-\Delta t$ 曲线

I: 葛店化工厂生化曝气池污泥的活性
II: 湖北襄樊制药厂生化曝气池污泥的活性

要能观测到 Δh 有明显变化就可。根据我们的初步结果,认为一般观测 5—15 分钟即可。

从图 2 还可看出,污泥的活性愈大, $\Delta h-\Delta t$ 直线的斜率也就越大。因此,这一直线斜率可代表污泥的活性。

(三) 双瓶法与脱氢酶法测量结果的比较

污水中的脱氢作用是氧化过程,这一过程是在脱氢酶的参与下进行的,因此测量脱氢酶的活性可代表污泥的活性;氯化三苯基四氮唑比色法是常用的脱氢酶活性测定法。为了检验双瓶法的可靠性,曾对同一样品分别用双瓶法与比色测脱氢酶法测定其活性,测定结果见表 2。

表 2 双瓶法与脱氢酶法测定结果的比较

双瓶法 (毫米·毫升 ⁻¹ ·小时 ⁻¹) (x)	脱氢酶法 (微克·毫升 ⁻¹ ·小时 ⁻¹) (y)
0.3	1.5
3.3	21
4.5	29
6.6	31
9.3	40
10	43

从表 2 可以看出两种方法测定污泥活性的结果存在着正相关,计算得出两种结果(x

与 y) 之间的相关系数 r^* 为 0.970。查阅有关统计表可知 x 与 y 存在线性关系的概率达 95%，这说明如果氯化三苯基四氮唑比色法测定脱氢酶可以代表污泥活性时，双瓶法也可用来测定污泥的活性。

(四) 污泥对乐果耐受量的测定

采用生化污泥法处理农药废水，测定活性污泥对各种农药的耐受量在设计和管理污水处理厂时都是必要的。为此采用双瓶法测定污泥对一些农药的耐受能力，这一工作还在进行中，兹以污泥对乐果的耐受量为例报告初步结果如下：

1. 活性污泥的制备：取葛化生化曝气池中的污水两份各 100 毫升，沉淀半小时，弃去上清液，将剩下的污泥在 YJ03 型离心机中以 4000 转/分的速度离心 5 分钟，再弃去上清液，把这样制备的泥样分装入测试双瓶中。再往双瓶中各加入适量的 10 倍稀释的培养细菌总数用的无菌营养液（蛋白胨 1 克、牛肉浸膏 0.3 克、氯化钠 5 克、加水 1000 毫升配成），使其总体积仍各为 100 毫升。

2. 于一瓶中加入一定量的 1% 乐果水溶液，另一瓶中加入等量的蒸馏水，开动搅拌器，打开通气孔使双瓶曝气半小时，再关上通气孔测定双瓶的 $\Delta h_1/\Delta t_1$ 。

3. 往添加过乐果的瓶中加入 5 毫升饱和 $HgCl_2$ 溶液杀灭微生物，往另一瓶中加入 5 毫升生理盐水，于通气状态下搅拌 15 分钟后，再关上通气孔测定双瓶的 $\Delta h_2/\Delta t_2$ 。因 Δt_1 与 Δt_2 均为 5 分钟， $\Delta h_1/\Delta h_2$ 即为污泥的活性下降率。

4. 反复测定不同乐果加入量后，污泥活性的下降率，结果见图 3。

从图 3 中可看出，当乐果加入量为 0.5 毫克时，污泥活性较正常上升 22.9%，这可能是在少量乐果的刺激下微生物的呼吸有所加强所致。当乐果加入量增大时污泥活性下降，但下降过程呈起伏折线状态。在观测污

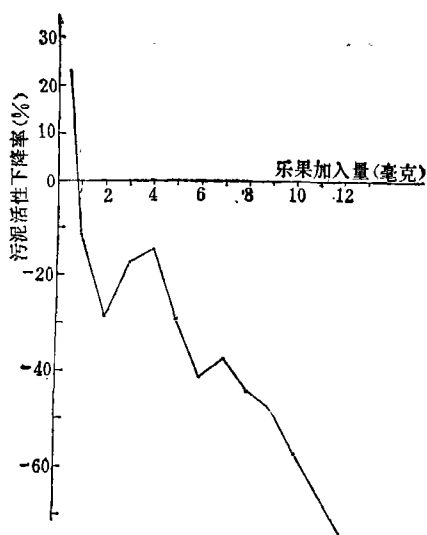


图 3 乐果加入量与污泥活性下降率的关系

泥活性过程中在一瓶中有乐果存在时，U 形气压计两边的液柱高度有时起时伏的表现，这可能是由于此时微生物的活动处于不稳定状态，下降折线可能同这种情况有关系。

如果把污泥活性下降 50% 时加入的乐果量叫做“半失活量”，则从图 3 中可以算出乐果的半失活量为 0.47 毫克·毫升⁻¹（因 100 毫升污水中经沉淀半小时后污泥的容积为 20 毫升），即 1 毫升污泥在上述条件下负荷 0.47 毫克乐果时，半小时后活性便下降 50%。

关于污泥“半失活量”的测定可以参照 LD_{50} 的实验设计与统计计算的方法，这里不讨论，但双瓶法可作为测定污泥“半失活量”的一种简便工具。

(五) 污泥活性同 COD 去除率的关系

为了简化测定步骤，在我厂生化曝气池污泥活性的经常性监测中，在污泥浓度变化不大时，通常只采取含泥污水 100 毫升，测定其 $\Delta h/\Delta t$ 来代表污泥的活性。现将测得的污泥活性与当时的 COD 去除率的部分资料整理在表 3 中。

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

表3 $\Delta h/\Delta t$ 与 COD 去除率的关系

$\Delta h/\Delta t$ (毫米/小时)	COD 去 除 率		
	进 水 (毫克/升)	出 水 (毫克/升)	去 除 率 (%)
9	762.3	762.3	0
102	556.2	247.2	55.5
132	2339.9	1854.9	20.7
138	1683.0	1020.0	39.3
144	1161.3	375.8	67.6

从表3中可以看出 $\Delta h/\Delta t$ 与 COD 去除率呈正相关, 经计算 $\Delta h/\Delta t$ 与 COD 去除率之间的相关系数 r 为 0.707, 查阅有关统计表格可知 $\Delta h/\Delta t$ 与 COD 去除率之间存在线性关系的概率在 95% 以下, 产生这种情况的原因是多方面的, 但与进水 COD 水平不稳定有关, 一般污水在曝气池中要停留约 10 小时, 如果在取样化验时进水 COD 水平远较正常为低, 则 COD 去除率因原来进水 COD 水平高而导致计算所得去除率偏低, 甚至在个别情况下为负值。

四、讨 论

(一) 关于污泥活性的表示方法问题, 这里没有把污泥的干重 (W) 计算进去, 而选用 $\Delta h/\Delta t$ 或 $\Delta h \cdot \Delta V^{-1} \cdot \Delta t^{-1}$, 这是为了实用上的方便, ΔV 选用 100 毫升污水中沉淀半小时后所得的污泥容积, 这是为了使双瓶法

与常用测污泥容积法相一致。

(二) 用双瓶法测污泥活性时, 测得的结果与搅拌的速度有关。在实际工作中选定的测定转速应与曝气池内叶片的线速相适应。而且每次测定时所用转速应基本不变, 由于电源电压的波动对电动机的转速有影响, 在作较精密的测定时最好加接稳压设备。

(三) 用本法测定污泥活性时一个前提是双瓶内水蒸汽的分压处于饱和状态, 为此在正式关上双瓶通气孔之前, 应在所选定的转速条件下搅拌 5—10 分钟, 保证水蒸汽达到或接近饱和状态。

(四) 密闭不漏气、三通活塞所控制的气路按预定要求畅通是保证获得准确测定结果的要点, 在测试过程中应随时注意检查。

(五) 此装置除可作上述用途外, 还可作其他用途。例如可以在同一条件下直接对比两种污泥的活性, 用来分析选择培养驯化活性污泥时所需要的条件 (如养料的种类和用量、曝气量、污水 pH 值等)。使用此装置也可以在恒温箱内进行测定。

(六) 此实验装置还是初步的, 观测样品的种类和数量还不够多, 实验的时间还不够长, 结合生物学的观测和化学分析还不够等, 这些都需待改进。

(上接第 52 页)

几乎或完全不被任何其它肽酶所分解。人们根据这一特性, 分析废水的成份, 调查主要的污染源, 筛选出专门分解或氧化某些毒物的酶, 在净化废水时也可根据需要, 配置多相酶。

我国的酶制剂工业是文化大革命中发展起来的新兴工业。我国工人阶级贯彻大中小企业并举、以中小型为主、土洋结合等一系列“两条腿”走路的方针, 有计划地发展了一批

小型酶制剂车间, 酶制剂的年产量由文化大革命前的数十吨猛增到数千吨。酶制剂的应用已扩展到食品、纺织、制革、石油开采、木材加工等部门, 并在探索用以处理工业废水、固体通风培养酶制剂的工艺, 投资少, 见效快, 可以使酶制剂的生产在短期内做到各省自给。这说明, 酶在我国环境保护中的应用蕴藏着很大的潜力, 酶制剂处理工业废水这一新的技术也将在生产实践中得到应用和发展。