

文章编号:1674-2869(2014)02-0020-05

甲烷氯化物好氧微生物降解动力学

高永宝¹,高菲²,吴鹏²,沈爱萍¹,成彪²,刘胜利²

(1. 江苏梅兰化工有限公司研究所,江苏泰州 225300;

2. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北武汉 430074)

摘要:以环境工程中心污质分离器中的好氧污泥为研究对象,经预处理及厌氧处理甲烷氯化物废水中的化学需氧量(COD)作为监测对象,用生物降解法处理工业废水,对混合液悬浮固体质量浓度为 9.3 g/L,混合液挥发性悬浮固体质量浓度为 8.6 g/L,COD 为 300 mg/L 的好氧污泥 125 mL 与 50 mL 经预处理及厌氧处理的甲烷氯化物废水于烧杯中,定时取样,测定 COD 值.在低浓度条件下,利用劳伦斯麦卡蒂方程,用整体速率常数表征水中有机污染物的降解速率,通过计算反应级数、最大比降解速率和饱和常数来研究降解机理.结果表明:废水中三氯甲烷的降解需要诱导酶来完成,将好氧污泥中的微生物看作一个整体.甲烷氯化物好氧微生物降解动力学中,底物利用速率与底物浓度之间的关系式在整个浓度区间上都是连续的,反应级数为 0.642 6,最大比降解速率为 3.8,饱和常数为 305.45.

关键词:劳伦斯麦卡蒂方程;饱和常数;比增长速率;底物限制模型

中图分类号:X172

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.02.005

0 引言

甲烷氯化物由于含有微生物难降解的成分,如何用生物法处理甲烷氯化物一直是困扰环保界多年的难题^[1].近 20 年来,甲烷氯化物的生物降解越来越多的受到关注,厌氧脱氯已被发现^[2].本研究已发现好氧脱氯作用.但关于甲烷氯化物的好氧降解机理,还未见报道.

微生物降解实质上是將有机物转化为自身新陈代谢所需要的物质,并从中获取能量^[3].微生物需要具有与酶相应的基因,从而才能拥有降解水中相应污染物质的能力^[4].废水中三氯甲烷的降解需要诱导酶来完成,并且只有当环境条件中由诱导底物存在时,该诱导酶才会被合成^[5].

本文以经典的好氧微生物降解动力学模型为基础,根据实验数据,对各种反应级数的动力学方程进行拟合,找出符合本课题所研究的氯代有机物废水 COD 好氧降解规律的动力学方程.

1 实验部分

1.1 实验试剂

化工废水(三氯甲烷质量浓度为 16.298 2 mg/L,COD_{Cr} 值为 6 650 mg/L);生活污水(COD 值约为 300 mg/L);葡萄糖 C₆H₁₂O₆ (AR);尿素 H₂NCONH₂ (AR);磷酸二氢钾

KH₂PO₄ (AR);碳酸氢钠 NaHCO₃ (AR);无水氯化钙 CaCl₂ (AR);六水合硫酸亚铁氨(NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O(AR);硫酸银 Ag₂SO₄ (AR);菲罗啉 C₁₂H₈N₂·H₂O(AR);七合硫酸亚铁 FeSO₄·7H₂O(AR);重铬酸钾 K₂Cr₂O₇ (AR);浓硫酸 H₂SO₄ (AR).

1.2 实验仪器

河南英峪豫华循环水式多用真空泵 SHZ-D 型;上海数字式定量移液器 100~1 000 μL;河南淇天数显鼓风干燥机 101A 型,上海梅特勒-托利电子天平 AL204 型;pH 试纸;广东美的微波炉 MM721NG1-PW;东台中凯亚消解罐;自制保温盒;吴江威信干燥箱 WX881-1;温度计.

1.3 实验操作

1.3.1 甲烷氯化物降解速率实验 好氧污泥(来自武汉工程大学创新工程实验室污染质分离器)的混合液悬浮固体质量浓度(MLSS)为 9.3 g/L,混合液挥发性悬浮固体质量浓度(MLVSS)为 8.6 g/L,COD 为 300 mg/L.在不加其他外源物质的情况下,对好氧污泥曝气 30 min,待好氧污泥颗粒沉降后,抽出上清液并倒入蒸馏水搅拌清洗污泥 3 次后,将经预处理及厌氧处理的出水分别倒入 50 mL 于 A、B、C 三个烧杯中,依次加入 125 mL 好氧污泥,混合成好氧污泥水.开始反应之前测定好氧污泥水的 MLSS 和污泥体积指数(SVI).整个

收稿日期:2013-10-08

作者简介:高永宝(1965-),男,江苏泰州人,高级工程师.研究方向:甲烷氯化物处理及装置研发,节能减排,三废处理.

过程中每半个小时向烧杯中曝气 2 min 并取样,过滤,测定 COD 值。

1.3.2 甲烷氯化物降解速率实验 无其他外源物质,对好氧污泥(同前)曝气、沉降后,抽出上清液,搅拌清洗污泥 3 次后,将经预处理和厌氧处理的出水分别倒入 50 mL 于 A、B、C、D、E、F 6 个烧杯中,依次加入 125 mL 好氧污泥,混合成好氧污泥水。开始反应之前测定好氧污泥水的 MLSS 和 SVI。每 30 min 曝气 2 min,2 h 后取样,过滤,测定 COD 值。

2 降解机理的研究

2.1 生物降解动力学原理

劳伦斯(Lawrence)和麦卡蒂(McCarty)提出的底物利用速率与反应器中微生物浓度及底物浓度之间的动力学关系式,表明底物利用速率与底物浓度之间的关系式在整个浓度区间上都是连续的^[6]。虽然废水的生物处理依靠混合的种属不定的微生物,仍可利用单一菌种培养的成果,故该式适用。将关系式引入有机物底物降解过程中:

$$V = V_{\max} \frac{C}{K_C + C} \quad (1)$$

根据底物比降解速率的定义可以列出方程:

$$V = \frac{-dC/dt}{X} = \frac{d(C_0 - C)}{Xdt} \quad (2)$$

根据公式(1)和公式(2)可得:

$$\frac{-dC}{dt} = V_{\max} \frac{XC}{K_C + C} \quad (3)$$

若 K_C 远大于 C ,则方程适用于低有机物底物污水降解,公式(3)可推导得出:

$$C = e^{-K_1 X t} \quad (4)$$

此时微生物处于衰减期,微生物的酶多未饱和^[6]。

若 C 远大于 K_C ,可忽略 K_C ,适用于高浓度有机物条件,可以将公式(3)推导为:

$$C = -k_2 X t \quad (5)$$

此时微生物处于对数增长区,底物的降解速率与微生物的浓度无关,呈一级反应^[7]。

2.2 氯代烃废水的好氧降解反应级数的确定

由降解速率可得处理前原废水的 COD 监测值和好氧污泥混合液基本数据,见表 1。

因为好氧污泥中微生物种类繁多,所以在本实验中研究动力学模型时将好氧污泥中的微生物看作一个整体,用整体速率常数表征水中有有机污

表 1 好氧处理前废水及好氧污泥监测数据

Table 1 Data of sewage and sludge before reaction

序号	废水进水 COD/(mg/L)	MLSS/ (mg/L)	SVI/ (mL/g)	水温/℃
1	2 014	8 560	17	20
2	2 020	9 420	20	20
3	2 023	8 960	19	20

染物的降解速率。选用指数速率模型对本实验中的好氧污泥进行反应级数的模拟:

$$\text{速率 } V = -\frac{dC}{dt} = K_C C^n \quad (6)$$

根据实验操作方法,以 0.5 h 为时间梯度,5 h 为时间总跨度,做了 3 组平行实验。分别测量了 COD 随时间变化的数据,见表 2。

表 2 反应时间对 COD 的影响

Table 2 The change of COD by the time

1 组		2 组		3 组	
t/h	COD/ (mg/L)	t/h	COD/ (mg/L)	t/h	COD/ (mg/L)
0	2014	0	2 020	0	2 023
0.5	1 640	0.5	1 490	0.5	1 494
1	1 350	1	1 170	1	1 185
1.5	1 050	1.5	870	1.5	882
2	755	2	590	2	595
2.5	415	2.5	409	2.5	410
3	245	3	239	3	240
3.5	120	3.5	115	3.5	118
4	80	4	72	4	80
4.5	46	4.5	40	4.5	45
5	32	5	30	5	40

选取多项式对 3 组实验数据进行拟合。以反应时间为变量,COD 值作为因变量,结果如图 1 所示。

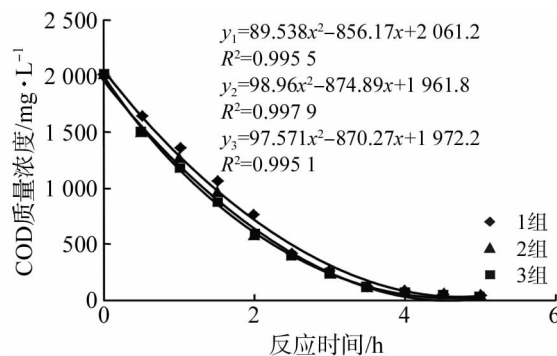


图 1 反应时间与 COD 关系拟合(20 ℃)

Fig. 1 The relationship between time and COD

根据数据拟合结果,3 组数据拟合 R^2 分别为 0.995 5、0.997 9、0.995 1,均大于 0.99。二次多项

式对于 3 组实验数据的拟合程度很高,即用拟合的二次多项式能够很好的逼近实验数据所得的复杂函数图形^[8]. 拟合所得二次多项式形式为

$$C = at^2 + bt + m \quad (7)$$

将多项式(7)带入公式(6)中,两端取对数可得:

$$\ln(-2at - b) = \ln K_c + n \ln C \quad (8)$$

以(8)式中 $\ln(-2at - b)$ 为 y 轴, $\ln C$ 相当于 x 轴, n 为斜率, $\ln K_c$ 为截距,作图. 对 x 和 y 进行线性拟合,所得的线性公式中的斜率 n 即为反应级数,拟合结果如图 2 所示.

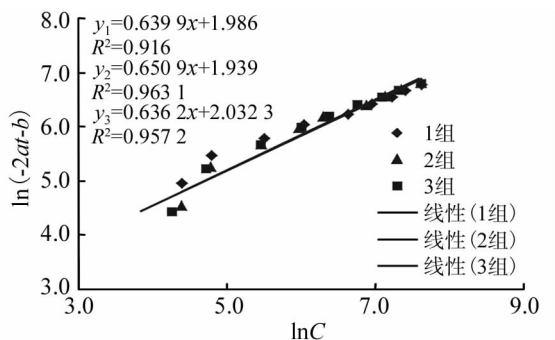


图 2 $\ln C$ 与 $\ln(-2at-b)$ 关系拟合图 (20 °C)

Fig. 2 Relationship between $\ln C$ and $\ln(-2at-b)$

根据图 2 可以看到,3 个线性拟合的斜率分别为 0.633 9、0.650 9、0.636 2.

取其平均值后 n 为 0.642 3,即为三氯甲烷废水好氧降解动力学方程的级数.

此级数表明,用活性污泥在降解中处于稳定期,微生物的生长与死亡趋于平衡.

2.3 V_{\max} 和 K_c 的确定

进行了 6 组平行实验,测定了废水经过 2 h 的好氧处理后出水的 COD 浓度,实验数据采用底物限制模型来进行模拟.

将公式(1)变换可得:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_c}{V_{\max}} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (9)$$

以 $1/C$ 和 $1/V$ 分别作为自变量 x 和函数值 y ,对数据组进行拟合,可以得到一条以 $\frac{K_c}{V_{\max}}$ 为斜率,以为 $\frac{1}{V_{\max}}$ 截距的一次函数图像,利用兰维福-布克图解法即可求出参数 V_{\max} 和 K_c .

根据表 3 数据,按照公式对数据进行拟合可得图 3.

根据拟合方程可得: $V_{\max} = 3.8$, $K_c = 305.45$.

故本实验相应的好氧降解动力学方程为^[9]:

$$V = \frac{3.8C}{305.45 + C} \quad (10)$$

表 3 好氧处理前后不同浓度废水及污泥监测数据

Table 3 The monitoring data of waste water and sludge after aerobic degradation

序号	进水 COD /(mg/L)	MLSS /(mg/L)	SVI /(mg/L)	出水 COD /(mg/L)
1	2 220	8 900	17	420
2	1 800	8 640	20	410
3	1 640	9 540	19	320
4	1 460	9 320	19	260
5	1 350	8 960	18	240
6	1 050	9 340	18	190

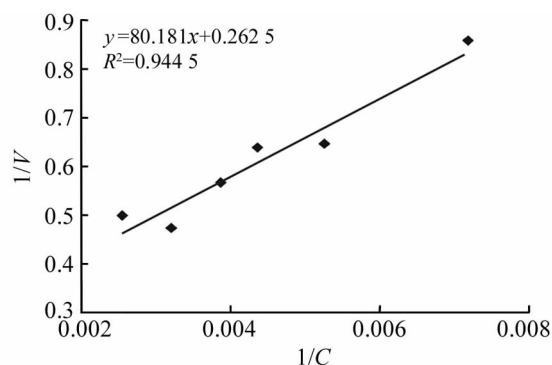


图 3 $1/C$ 与 $1/V$ 动力学关系图 (20 °C)

Fig. 3 The kinetics curve relationship between $1/C$ and $1/V$

3 结 语

采用物理-生物的方法处理含三氯甲烷的工业废水,根据劳-麦方程,在 K_c 远大于 C 的条件下,得出其降解机理为:

a. 反应级数为 0.642 4 表明本实验微生物处于混合级区,在稳定期间,微生物细菌总数最高,营养物质是微生物生长的限制因子.

b. 反应的好氧降解动力学方程为: $V = \frac{3.8C}{305.45 + C}$,底物利用速率与底物浓度之间的关系式在整个浓度区间上都是连续的.

符号说明:

V ——有机物底物的比降解速率;

V_{\max} ——有机物底物的最大比降解速率;

K_c ——饱和常数,当 $\mu = 0.5V_{\max}$ 时的底物浓度,也可以称为半速率常数;

C ——有机物底物质量浓度,mg/L.

C_0 ——污水原始有机物底物质量浓度,mg/L;

t ——反应时间, h^{-1} ;

X ——现存微生物群体浓度.

K_1 —— $\frac{V_{\max}}{K_s}$.

致 谢

本研究得到江苏梅兰化工厂的支持,也得到武汉工程大学环境与城市建设学院张莉老师的精心指导,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 张为, 罗建中, 苏德强, 等. 微生物共代谢降解难降解废水影响因素的研究进展[J]. 工业水处理, 2013, 33(3): 9-13.
ZHANG Wei, LUO Jian-zhong, SU De-qiang, et al. Re-research on the influencing factors of the non-biodegradable wastewater treated by microbial co-metabolism[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(3): 9-13. (in Chinese)
- [2] 蒋洪军. 甲烷氯化物生产废水治理方法研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
JIANG Hong-jun. Research on the waste water treatment in the process of chlorometanes(CMS) production[D]. Chengdu: Sichuan University, 2004. (in Chinese)
- [3] 韩晓东. 氯代有机物的降解研究[J]. 地下水, 2011, 33(6): 168-170.
HAN Xiao-dong. Study on degradation of chlorinated organics[J]. Ground Water, 2011, 33(6): 168-170. (in Chinese)
- [4] 周群英, 王世芬. 环境工程微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 100-103.
ZHOU Qun-ying, WANG Shi-fen. Environmental engineering microbiology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008: 100-103. (in Chinese)
- [5] 黄满红. 厌氧缺氧好氧活性污泥中典型有机物迁移转化研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.
HUANG Man-hong. Fate of Typical organic matters in Anaerobic/Anoxic/oxic process [D]. Shanghai: Tongji University, 2006. (in Chinese)
- [6] 朱莹. 几种矿冶药剂的生物降解性评价[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
ZHU Ying. Biodegradability evaluation of several pharmaceutical medicament of mining and metallurgy [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011. (in Chinese)
- [7] 何伟, 王世和. 厌氧颗粒污泥流化床的动力学参数测定[J]. 环境科学研究, 2004, 17(4): 70-73.
HE Wei, WANG Shi-he. Determination of kinetic parameters in anaerobic granular sludge fluidized bed[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(4): 70-73. (in Chinese)
- [8] 李庆扬, 王能超, 易大义. 数值分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
LI Qing-yang, WANG Neng-chao, YI Da-yi. Numerical analysis[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [9] 罗固源. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 211-216.
LUO Gu-yuan. Water pollution control engineering [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 211-216. (in Chinese)

Kinetics of methane chlorides degradation by aerobic microorganism

GAO Yong-bao¹, GAO Fei², WU Peng², SHEN Ai-ping¹, CHENG Biao², LIU Sheng-li²

(1. Institute of Jiangsu Meilan Chemical Co., Ltd., Taizhou 225300, China;

2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To explore the aerobic sludge in the water pollution separator of the environmental engineering center, chemical oxygen demand (COD) of the pre-treated and anaerobic treated methane chloride wastewater was used as a monitoring object. The industrial wastewater was dealt with bio-degradation. The aerobic sludge's mixed liquid suspended solids and the mixed liquor volatile suspended solids are 9.3 g/L and 8.6 g/L, and the COD value is 300 mg/L. Methane chloride wastewater was experienced pre-treated and anaerobic treated. 125 mL of aerobic sludge and 50 mL of methane chloride wastewater were mixed together in a beaker. The COD value was measured with the same time interval. According to the Lawrence - McCarty equation, the degradation rate of organic pollutants in water was characterized with the overall rate constant and degradation mechanism was studied via calculating the reaction order, the maximum degradation rate and saturation constant. The results show that the degradation of methane chloride in wastewater needs the adaptive enzyme; the microorganisms in aerobic sludge are seen as a whole. In the aerobic microorganism degradation kinetics of the methane chloride, the relationship of the saturation constant and the substrate concentration is continuous during the whole concentration range in the reaction order of 0.642 6, the maximum degradation rate of 3.8 and the saturation constant saturation constant of 305.45.

Key words: Lao-Mai equation; saturation constant ratio; growth rate; substrate limited models

本文编辑: 龚晓宁