

纤维载体固定化红螺菌反应器处理发酵废液 及其动力学模型

钱新民 于温旭 许平 吴珊根

(山东大学微生物研究所, 济南)

在充填软性纤维材料的玻璃柱式反应器中, 利用 *Rhodospseudomonas palustris* Y₆ 光合细菌 (PSB) 连续处理发酵废液。建立了该处理系统动力学模型。计算出模型参数: $K_s = 45.56 \text{ mg/ml}$, $\mu_m = 0.224 \text{ h}^{-1}$ 。模型理论曲线与实验值较吻合。研究得出较适合的稀释率 D_{opt} 为 0.129 h^{-1} , 此时 COD 去除能力最大为 1686.0 ppm COD/h 。本文为纤维载体固定化 PSB 处理有机废水提供了一些放大操作依据。

关键词 光合细菌; 废水处理; 动力学; 稀释率

自七十年代以来, 利用光合细菌 (PSB) 法处理有机废水, 在国内外有许多研究报道^[1-4]。该法已成为废水生物处理的重要方法之一。它具有许多其它生物处理方法所不及的优点^[1-2], 近几年来正受到广泛的重视。迄今为止, 采用载体固定化方法探讨 PSB 法工艺, 以及动力学方面的研究, 均未见正式报道。本实验采用软性纤维载体固定化红螺菌柱式反应器, 试图利用软性纤维材料巨大的比表面积易于菌体大量附着于纤维表面上的特点, 使反应器中物质传递效率大为提高, 从而达到提高废水处理效率的目的。同时, 为了模拟和优化该生物反应系统, 便于工艺的设计、放大和操作, 我们又进行了动力学的研究, 以供实用时参考。

材料和 方法

(一) 菌种来源

Rhodospseudomonas palustris Y₆, 由本所提供。

(二) 培养基及培养条件

乙酸盐培养基(%): 乙酸钠 0.15, 丙酸钠 0.05, KH_2PO_4 0.05, K_2HPO_4 0.05, NH_4Cl 0.08, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.02, $\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.04, 酵母膏 0.05。厌氧, 2000 lx 光照, 温度 28—30°C 条件下培养 48h。

(三) 废水来源

废水取自济南发酵食品厂味精生产废液培养酵母后离心分离液。其有机物认为可完全生物降解。其水质如下: COD 29700ppm, TVA267ppm, 总氮 13.8 mg/ml, pH5.2。

(四) 反应装置和操作

系统如图 1 所示。

1. 反应系统: 玻璃柱体的直径为 8 cm, 柱高 80cm, 柱内装有浙江玉环环保净化设备厂所产 C 型软性纤维材料 1m (比表面积 $1.01 \text{ m}^2/\text{g}$)。柱底部设有曝气管, 用无油空气压缩机定时通气。以电子时间继电器定时控制, 通气时间间隔与通气时间均任意可调。可调输液泵控制废液流量。外加光源 (500W 碘钨灯), 光照强度为 200

本文于 1991 年 3 月 21 日收到。

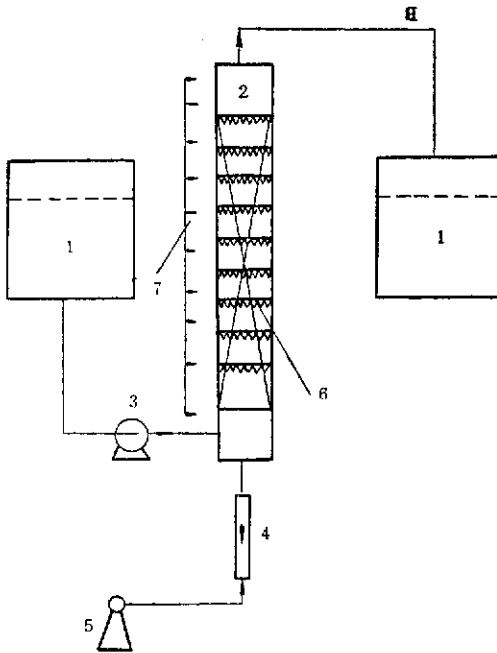


图1 玻璃柱式反应器系统示意图

Fig.1 Experimental apparatus of tubular reactor system

1.贮槽 Reservoir; 2.玻璃柱反应器 Glass column reactor; 3.可调输液泵 Adjustable pump; 4.流量计 Flow meter; 5.无油压缩空气泵 Oil-free air pump; 6.软性纤维 Soft fibre; 7.电光源 Electric light source

—2000 Lx 连续可调。整个系统置于 28—30°C 恒温室中。

2. 固定化和驯化: 在装有乙酸盐培养基的柱内接种 20% Y6 菌, 厌氧, 1000 Lx 光照, 28—30°C 培养 2 天。在填料载体表面附着了一薄层均匀的 PSB 菌体。菌体固定化后, 即可开始连续进水。分二批进废水和培养基的混合液 10L。第一批 1/3 废液, 2/3 乙酸盐培养基; 第二批 1/2 废液, 1/2 乙酸盐培养基。之后即可完全以废液进入, 开始连续处理废液。

(五) 分析方法

1. 化学耗氧量(COD): 国产 HH-1 型化学耗氧量测定仪测定。

2. 溶解氧(DO): 美国 Cole-Parmer 溶氧仪测定。

3. 菌体干重: 样品离心后得沉淀物, 烘干, 称重。

4. 空隙率: 固定化、驯化后, 提起取出纤维材料, 并尽量烘干其中水分回柱, 此时柱失去的液体体积即为载体占据体积, 据此可计算反应器的空隙率。

5. 活菌计数: 据《水与废水国际标准分析法》第 14 版 (1975) 中最大可能数 (MPN) 法测定技术: 用 RCVBN 培养基^[5], 在光照厌氧条件下, 28°C 培养两星期计光合细菌数。用 YP 培养基^[6], 普通平板稀释法, 28°C 培养 3 天计异养菌数。

结果和讨论

(一) 反应器中 PSB 优势检查

为了保证 PSB 相对优势, 我们进行了下列实验检查。在稀释率 $D = 0.0238h^{-1}$ 时, 连续处理废液 10 天后, 出口取样, 用前述活菌计数法分别作 PSB 和异养菌活菌计数。实验结果: 总异养菌菌数为 14.7×10^8 个/ml; PSB 菌数为 12.5×10^8 个/ml。PSB 数占总异养菌菌数的 85%。软性纤维巨大的比表面积易于 PSB 菌体大量附着和强热的光照大大地提高了反应器内 PSB 总浓度。

(二) 稀释率对 COD 去除及菌生长的影响

在反应器连续处理系统中, 以微溶氧通气 ($0.1ppm < DO < 0.4ppm$)^[7], 设定不同的稀释率连续进废水, 系统稳定后测定反应器出口 COD 值 S_t , 液体菌浓度 $x_{b,t}$ 。结果见表 1。

从废水来源已知 $S_0 = 29700ppm$ COD, 并测得 $x_{b,0} = 0.220 \frac{mg菌}{ml}$, 以

$\frac{S_0 - S_t}{S_0}$ 表示反应器 COD 去除效率。以

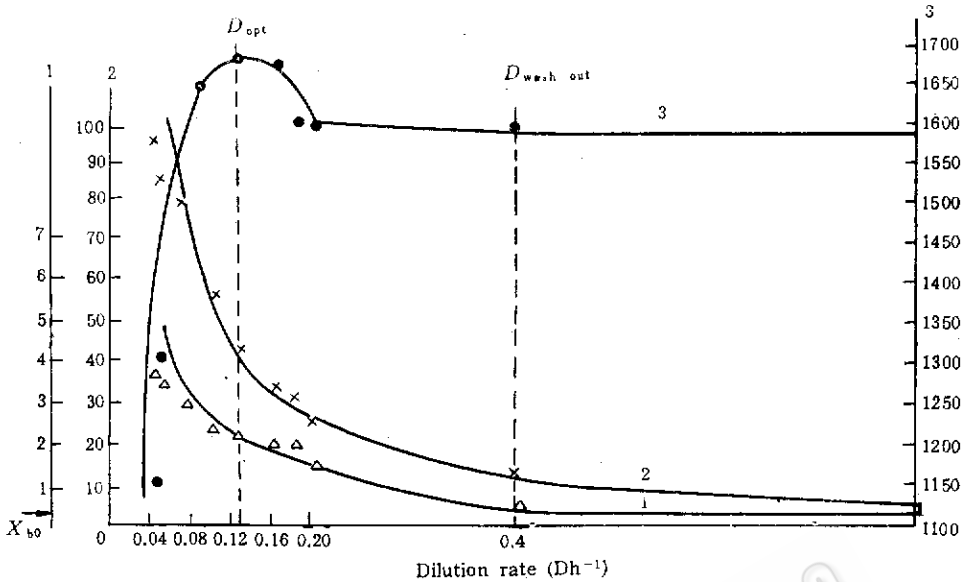


图 2 动力学模型曲线与实验数据

Fig.2 Comparison of the kinetic model curves and the experimental data

1. x_{bf} (mg菌/ml), 反应器出口菌浓度 The cell mass of outlet waste water
2. $\frac{S_0 - S_f}{S_0}$ (%), 反应器COD去除效率 COD reduction efficiency of the reactor
3. $D(S_0 - S_f)$ (ppmCOD/h), 反应器COD去除能力 COD reduction capacity of the reactor

表 1 不同稀释率下反应器出口COD和菌浓度测定值

Table 1 The effect of dilution rate on COD and cell mass of outlet waste water

($x_{b_0} = 0.220$ mg菌/ml, $S_0 = 29700$ ppmCOD)

D h ⁻¹	0.0429	0.0501	0.0714	0.0999	0.129	0.171	0.180	0.200	0.404	0.800	1.10
S_f ppmCOD	2780	3500	8200	13200	16600	20010	20900	21750	25700	27720	28200
x_{bf} mg菌 ml	3.86	3.66	3.00	2.47	2.29	2.20	2.00	1.46	0.221	0.220	0.215

$D(S_0 - S_f)$ 表示反应器 COD 去除能力。

对表 1 实验数据计算后作出图 2。从图 2 所示：随着 D 增大，废水滞流时间减少，因此去除效率逐渐减小；去除能力存在着一个最大值，在实验值 $D = 0.129h^{-1}$ 附近；废液出口菌浓度也逐渐减少。工艺上，反应器 COD 去除效率和去除能力两者均具有重要意义。为了对表 1 实验数据进行理论上验证和解释，进行了动力学研究。

(三) 动力学研究

1. 反应器动力学模型建立：反应器物料衡算见图 3 所示： L (cm)柱高； d (cm)柱直径； F (ml/h)废液体积流量； V (ml)反应器体积； V_1 (ml)柱内液相体积； V_c (ml)载体占据体积； ϵ 空隙率， $\epsilon = V_1 / (V_1 + V_c)$ ； x_c (mg 菌体/ml 载体占据体积)载体上菌体浓度； X_b (mg 菌体/ml)液相菌浓度； X_{b_0} (mg 菌体/ml)废液进口菌浓度。

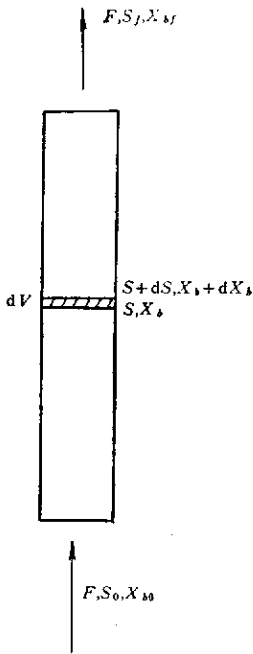


图 3 PFR物料衡算图

Fig.3 The overall mass balance plot of the PFR

本反应系统由于采用在管式反应器内填充纤维介质加上微通气，故可将气、液混合流型看成是活塞流，且外扩散阻力可忽略。又由于实验中培养、驯化和废水处理的时间不是很长，载体表面上的菌体基本上是均匀、薄薄的一层，因此可忽略内扩散阻力。假定：(a) 菌本征反应动力学可用Monod方程描述；(b) 整个柱载体上菌无浓度梯度，且此浓度 X_b 为常数；(c) 反应器内液相菌体生产得率 $Y_{x_b/s}$ 为常数，不考虑碳源维持常数；(d) 从可生物降解COD值作为底物浓度^[8]。如图3所示，取微元，物料衡算得：

$$F \frac{ds}{dV} + (1 - \epsilon)\eta\gamma_s + \epsilon\gamma_l = 0 \quad (1)$$

式中： γ_s 、 γ_l 分别为柱内载体表面上菌和液体菌对底物的消耗速率 mg基质/ml·h； η 为有效因子，是描述内、外扩散阻力的参数；本系统已假定属反应控制，故取 η

为1。代入Monod方程：

$$F \frac{ds}{dV} + (1 - \epsilon) \frac{X_b \nu_m S}{K_s + S} + \epsilon \frac{X_b \nu_m S}{K_s + S} = 0 \quad (2)$$

式中： ν_m (mg基质/mg菌·h) 底物最大比耗速率； K_s (mg基质/ml)Monod 常数。

$$\text{而} \quad \frac{dX_b}{dS} = Y_{X_b/s} \quad (3)$$

积分得： $X_b = Y_{X_b/s}(S_0 - S) + X_{b0}$

$$(4)$$

将(4)代入(2)，并对整个柱积分，整理得反应器稳态模型：

$$\frac{K_s \ln \frac{S_0}{S_f}}{a} + \frac{\epsilon Y_{X_b/s}(S_0 - S_f) + X_{b0}\epsilon + (1 - \epsilon)X_{b0}}{X_{b0}\epsilon + (1 - \epsilon)X_{b0}} + \frac{1}{b} \times \ln \frac{X_{b0}\epsilon + (1 - \epsilon)X_{b0}}{\epsilon Y_{X_b/s}(S_0 - S_f) + X_{b0}\epsilon + (1 - \epsilon)X_{b0}} = \frac{1}{D} \quad (5)$$

其中 $D = F/V$ ；而：

$$\begin{cases} a = \nu_m [(1 - \epsilon)X_b + X_{b0}\epsilon] + \epsilon \nu_m Y_{X_b/s} S_0 \\ b = -\epsilon \nu_m Y_{X_b/s} \end{cases} \quad (6)$$

$\nu_m = \mu_m / Y_{X_b/s}$ ， μ_m (h⁻¹)最大菌比生长速率。

2. 模型参数估计：

(1) $Y_{X_b/s}$ 的估计：对式(3)进行整柱积分得：

$$X_{bf} = Y_{X_b/s}(S_0 - S_f) + X_{b0} \quad (7)$$

利用表1实验数据进行回归分析得：

$Y_{X_b/s} = 0.15$ mg菌体/mg基质；线性相关系数绝对值 $|\gamma| = 0.9619$ 。取信度0.01， $\gamma_{0.01}$ ， $\gamma_{0.01} = 0.735$ ， $|\gamma| > \gamma_{0.01}$ ，为高度显著相关。

(2) ν_m ， μ_m ， K_s 的估计：实验测得 $V_1 = 2.49$ L， $V_e = V - V_1 = \frac{\pi}{4} d^2 L -$

$$V_t = 1.531\text{L}, \text{空隙率 } \varepsilon = \frac{V - V_\varepsilon}{V} = 0.62,$$

$$X_s = 7.07\text{mg 菌体/ml}.$$

对于式(5), 由于 $X_{b,0}$ 很小, 可忽略, 变成:

$$\begin{aligned} & \frac{K_s \ln \frac{S_0}{S_f}}{a} - \frac{\varepsilon Y_{X_b/S} (S_0 - S_f) + (1 - \varepsilon) X_s}{(1 - \varepsilon) X_s} \\ & + \frac{1}{b} \ln \frac{(1 - \varepsilon) X_s}{\varepsilon Y_{X_b/S} (S_0 - S_f) + (1 - \varepsilon) X_s} \\ & = \frac{1}{D} \end{aligned} \quad (8)$$

令 $K_s/a = A$, $1/b = B$, 并将式(8)变为 $AX + B = Y$ 的线性方程形式。再用表1实验数据进行回归分析得: $A = 5.6$, $B = -7.2$ 。线性相关系数绝对值 $|r| = 0.9462$ 。取信度 0.01 , $r_{0.01} = 0.735$, $|r| > r_{0.01}$, 为高度显著相关。

将 A 、 B 值代入式(6), 计算得 $\mu_m = 1.493\text{mg 基质/mg 菌} \cdot \text{h}$, $\mu_m = 0.224\text{h}^{-1}$, $K_s = 45.56\text{mg 基质/ml}$ 。

本实验得到的 μ_m 值比 Sawada^[9] 等报道的值 $\mu_m = 0.35\text{h}^{-1}$ (连续培养) 要小, 这可能是文献上使用的是丰富的实验室培养基, 培养条件较好。而本文的实验数据是在废水中取得的。但本实验的 μ_m 值又比文献报道的分批培养时的 μ_m 值 ($\mu_m = 0.14\text{h}^{-1}$) 要大的多。 K_s 值尚未见文献报道。

(3) 模型验证和操作条件 D 的选择: 利用表1实验数据 $X_{b,t} - D \frac{S_0 - S_f}{S_0} - D$, $D(S_0 - S_f) - D$ 作图点; 再利用模型(8)计算机理论计算值作图曲线。如图2所示, 实验值点与理论曲线较吻合, 最大相对误差 10%, 平均相对误差 2.1%。在 $D = D_{opt} = 0.129\text{h}^{-1}$ 时, 去除能力最大 $[D(S_0 - S_f)]_{opt} = 1686.9\text{ppmCOD/h}$, 这是图2的最大COD去除能力值。工

艺上应适当选择稀释率这个操作条件。反应器 COD 去除效率和去除能力两者均要照顾到。本文对应于去除能力值最大点时的去除效率约为 44.1%, 此时去除效率偏低, 如果将一部分出口废液回流到入口, 应可提高去除效率^[8]。合适的操作应选择稀释率 D 略小于 D_{opt} 。

4. 讨论: (1) 在该生物处理系统中, 悬浮和载体上的微生物同时对底物起作用, 无疑可提高反应器效率。(2) 一般的连续反应系统中, 在 $D > D_{opt}$ 附近已存在着明显的“洗出”(Wash out)效应。使得反应能力 $D(S_0 - S_f)$ 迅速下降。而对于本反应系统, 由于载体表面上有大量菌存在, 因此当 $D \geq D_{wash\ out}$ 时, $D(S_0 - S_f)$ 仍可维持一定值, 大大减轻了“洗出”效应。在不考虑去除效率的情况下, 可大大加宽稀释率。本实验中, $D \geq 0.404\text{h}^{-1}$ 时, $X_{b,t} = X_{b,0}$, 可认为已出现了反应器内液相“洗出”现象, 但此时 $D(S_0 - S_f)$ 仍达一较高的定值。(3) PSB 法是一个十分复杂的生物反应过程, 任何环境因素的改变(如温度、溶解氧、pH、光照强度、稀释率……)均会对系统的运转效果产生直接影响。前人虽对上述作了许多有益的工作, 但尚未涉及到动力学模型方面。本文主要着重于稀释率角度, 得出了动力学模型和参数。其中得出的 D_{opt} 对实际操作较有参考价值。所建立的模型也存在着缺陷, 主要是未考虑反应器内、外扩散阻力。如图2, 在 $D < 0.0714\text{h}^{-1}$ 时, 实验测定值与模型理论值存在约 10% 的相对误差。原因是由于稀释率 D 小, 使得柱内液体流速过小, 扩散阻力引起较大误差, 这还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, M., Utilization and Disposal of Waters by Photosynthetic Bacteria, Solar Energy, Supplement, Pergamanpress, Oxford, N.Y. 443, 1977.
- [2] 小林达志: 发酵と工业, 36 (7): 574—538, 1978.
- [3] 顾祖宜等: 中国环境科学, (2): 18—25, 1978.
- [4] 翁酥颖等: 中国环境科学, 7 (5): 209—211, 1980.
- [5] Weaver, P.F. et al., Arch. Microbial., 105: 207—216, 1975.
- [6] 吴永强等: 微生物学通报, 11 (1): 17—21, 1984.
- [7] 俞吉安等: 环境科学, 8 (3): 47—53, 1987.
- [8] 小莱斯利. 格雷迪.C.P., 《废水生物处理理论与应用》中国建筑出版社, 330—373, 1989.
- [9] Sawada, H. et al., Photosynthetic Bacteria in Waste Treatment, J.Ferment. Tchnol., 297—310, 1977.

Waster Water Treatment by *Rhodopseudonas palustris* Y₆ Immobilized on the Fibre and Kinetic Model in A Columnar Bioreactor

Qian Xinmin Yu Wenxu Xu Ping Wu Shangen
(Institute of Microbiology, Shandong University, Jinan)

Waste water was continuously treated in a glass columnar bioreactor with *Rhodopseudomonas palustris* Y₆. A kinetic model of the bioreactor system was established. With the data obtained the model coefficients K_s and μ_m have been calculated to be 45.56 mg/ml and 0.22h^{-1} respectively. Good agreements between model prediction and the experimental data were achieved. The optimal operation condition is found, when D_{opt} is 0.129h^{-1} , at that dilution rate the maximal COD reduction capacity is 1686.0 ppmCOD/h. The results presented in this paper provide a useful basis for further scale-up and operation.

Key words

Photosynthetic bacterium; waste water; kinetics; dilution rate