

固定化细胞流化床反应器处理难降解有机物喹啉的试验研究

韩力平, 王建龙, 刘恒, 施汉昌, 钱易 (清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084, E-mail: lp.h@263.net)

摘要: 采用 PVA-硼酸-纱布法将筛选得到的能够利用喹啉作为唯一碳源、氮源和能源的皮氏伯克霍尔德氏菌 (*Burkholderia pickettii*) 固定化, 将固定化细胞投加到流化床反应器中处理不同浓度的喹啉废水。喹啉初始浓度为 100、350 和 500 mg/L 时, 喹啉完全去除所需时间分别为 2.5、6 和 12 h。动力学试验结果表明, 固定化细胞流化床反应器内喹啉的降解过程遵循零级反应动力学。利用固定化细胞流化床反应器连续处理不同浓度的喹啉废水, 考察了不同水力停留时间 (稀释率) 对处理效果的影响及流化床反应器耐冲击负荷的能力。

关键词: 固定化细胞; 流化床反应器; 生物降解; 喹啉

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-03-0078

Quinoline Removal in Fluidized Bed Bioreactor Using Immobilized Cells

Han Liping, Wang Jianlong, Liu Heng, Shi Hanchang, Qian Yi (State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: lp.h@263.net)

Abstract: *Burkholderia pickettii*, capable of using quinoline as sole source of carbon, nitrogen and energy, was immobilized by an innovative PVA-H₃BO₃-gauze method. A fluidized bed bioreactor, in which immobilized cells were added, was constructed to degrade quinoline in wastewater. When the initial concentrations of quinoline were 100, 350 and 500 mg/L, the bioreactor can remove it completely within 2.5, 6 and 12 hours respectively. A series of zero-order reaction equations were proposed to describe quinoline biodegradation process in this bioreactor kinetically. In continuous flow experiments, the performance of the bioreactor was investigated at different HRT (dilution rate) for different quinoline concentrations in wastewater and the tolerance against shock loading was determined by increasing quinoline concentration from 100 to 300 to 500 mg/L at HRT 4 hours.

Key words: immobilized cell; fluidized bed bioreactor; biodegradation; quinoline

喹啉是一类典型的难降解有机物——含氮杂环化合物 (NHAs) 的代表。喹啉作为化工、医药、木材加工等行业中常用的一种溶剂和原材料, 近年来用量不断增加, 已成为土壤和水体中的常见污染物^[1]。同时一些石化企业排放的废水中也存在大量的喹啉, 由于喹啉对生物体有一定的致畸、致癌、致突变性, 因此喹啉的生物降解受到国内外研究人员的关注^[2]。

固定化细胞技术几十年来发展很快, 由于它具有细胞密度高、活性好、产物分离容易、可反复利用等优点, 已在医药、食品及发酵工业等领域中得到了广泛的应用, 近来也有一些研究人员把这项技术引入到废水处理领域中^[3,4], 特别是用来处理一些含难降解有机

物的废水^[5,6]。但总体来看, 大规模的应用还很少见。本文将固定化细胞投加到流化床反应器中用于处理含喹啉废水, 为以后的工业化应用奠定基础。

1 试验装置与方法

1.1 菌种及固定化方法

从本实验室正常运行的处理焦化废水的 A²/O 工艺曝气池中取少量污泥, 经过富集、筛选和纯种分离,

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (29637010)

作者简介: 韩力平 (1972~), 男, 博士生, 主要从事难降解有机物生物处理方面的研究。

收稿日期: 2000-01-17

得到一株能利用喹啉作唯一碳源、氮源和能源的革兰氏阴性菌,经鉴定为皮氏伯克霍尔德氏菌(*Burkholderia pickettii*)。用肉汤培养基放大培养一定量的该菌,离心后收集的菌体制成一定浓度的菌悬液。将 6 g PVA 溶于 25 ml 无菌水,与 30 ml 菌悬液充分混合后涂于一片 25 cm × 30 cm 的长方形双层纱布上,厚度约为 1 mm 左右,将涂好的纱布放入 300 ml 饱和硼酸溶液中,放入冰箱保存 24 h 后取出,用生理盐水冲洗后剪成 0.5 cm × 0.5 cm 的小方块,待用。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。本试验采用的流化床反应器体积为 2.28 L。使用计量泵将含喹啉废水从流化床上部加入到流化床中,用气泵在流化床底部均匀曝气,使加入的固定化细胞纱布片保持良好的流态,流化床内的溶解氧浓度恒定在 5 mg/L 左右。

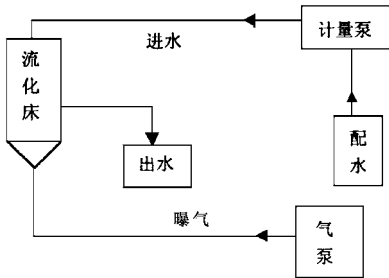


图 1 试验装置

1.3 试验用水

本试验中不同浓度的喹啉废水的配制是将一定量的喹啉溶于混合无机盐溶液中制成,混合无机盐溶液的配方见表 1。

表 1 混合无机盐溶液组成/ g · L⁻¹

Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄ · 7H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O	CaCl ₂	MnSO ₄ · 7H ₂ O
4.26	2.65	0.2	0.01	0.02	0.002

1.4 分析方法

喹啉的定量分析采用 HPLC(美国 HP 公司),色谱柱为 HP 公司的 ZORBAX C¹⁸ 反相柱,流动相为甲醇:水 = 60:40 (V/V),流速 1 ml/min,测定波长为 275 nm。

2 试验结果与分析

2.1 动力学分析

利用固定化细胞流化床反应器间歇处理不同浓度

的喹啉废水,当初始喹啉浓度为 100、350 和 500 mg/L 时,流化床完全降解喹啉所需要的时间分别为 2.5、6、12 h。对喹啉降解过程的动力学分析结果表明,不同浓度的喹啉降解过程遵循零级反应动力学,见图 2。表 2 给出了喹啉降解的动力学方程,从表 2 中可以看出,虽然不同初始浓度的喹啉降解过程都符合零级反应,但它们降解的速率常数并不完全相同,这说明,喹啉的生物降解与喹啉的初始浓度有一定关系。随着底物浓度的增加,喹啉的降解速率也有一定增加,但达到一定浓度后,降解速率又会有所降低,鉴于试验只采用了 3 个不同的初始浓度,进一步的结论还有待以后的试验验证。

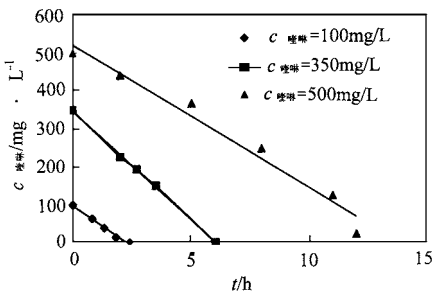


图 2 固定化细胞流化床反应器喹啉降解动力学

在试验过程中,固定化细胞在流化床反应器中一直保持着很好的流态,没有破损、溶出和粘附现象,这说明 PVA-硼酸-纱布法制作的固定化细胞密度适中,强度好,可以长期反复利用,有利于大规模生产、使用。

表 2 喹啉降解的动力学方程

喹啉初始浓度/ mg · L ⁻¹	动力学方程	速率常数 k ₀ / h ⁻¹	相关系数 r
100	c = - 41.174 t + 96.38	42.174	0.9953
350	c = - 57.476 t + 345.4	57.476	0.9995
500	c = - 37.922 t + 522.0	37.922	0.9863

2.2 连续试验结果

不同的水力停留时间(稀释率)对喹啉的处理效率有很大影响。图 3 显示了当进水喹啉浓度分别为 100、300 和 500 mg/L 时不同稀释率条件下固定化细胞流化床对喹啉的去除率。当进水喹啉浓度为 100 mg/L, HRT 由 12 h 一直变为 2 h 时,喹啉都能全部去除,继续减少 HRT 到 1.2 h,这时去除率降为 80%。而在间歇试验中,1.2 h 和 2 h 时喹啉的去除率只有 54%和 88%,这说明连续流处理效果要优于间歇式操作。当进水喹啉浓度为 300 mg/L 时, HRT 由 6 h 变为 2 h 后,喹啉去除率从 100%降至 44%。当进水喹啉浓度为 500 mg/L 时,随着 HRT 由 12 h 降为 6 h 再降为 4 h,喹啉的去除率则由

100 %降为 75 %再降为 41 % .而相应地 ,间歇试验中 ,12h 6h 和 4h 后喹啉的去除率分别为 87 % ,41 % 和 26 % .

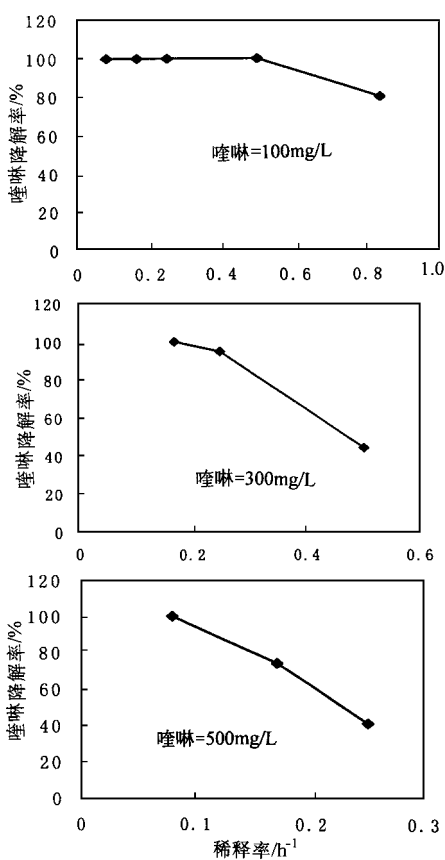


图 3 稀释率对喹啉去除率的影响

试验中还考察了固定化细胞流化床对冲击负荷的耐受力 ,试验结果见图 4 .当 HRT = 4h 时 ,进水喹啉浓度由 100 mg / L 升至 300 mg / L 时喹啉的去除率从 100 % 降为 80 % 左右 ,但再经过 4h 后 ,喹啉去除率又可恢复到 100 % .当进水喹啉浓度再升为 500 mg / L 时 ,4h 后喹啉的去除率为 36 % ,再经过 4h 后 ,可升至 50 % ,这说明固定化细胞流化床反应器耐冲击负荷能力比较强 ,可以很快恢复较高的处理效率 .

3 结论

(1) PVA- 硼酸- 纱布法是一种简便可行的固定化方

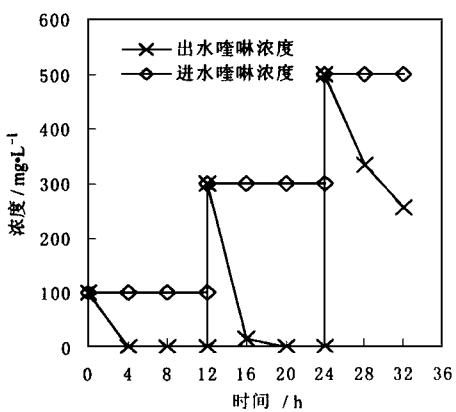


图 4 冲击负荷对出水喹啉浓度的影响 (HRT = 4h)

法 ,制得的固定化细胞强度好 ,不粘附 ,密度适中 ,易于在流化床中流化 .

(2) 固定化细胞流化床反应器可以高效地处理含喹啉废水 .间歇试验结果表明 ,反应器内喹啉的降解过程符合零级反应动力学方程 .

(3) 采用连续式处理去除喹啉的效率优于间歇处理 ,固定化细胞流化床反应器耐冲击负荷能力较强 .

参考文献 :

- 1 Miethling R et al . Microbial degradation of quinoline : kinetic studies with *Comamonas acidovorans* DSM 6426 . Biotechnol . Bioeng . , 1993 , 42 (5) : 589 ~ 595 .
- 2 Schwarz G et al . Microbial metabolism of quinoline and related compounds I . Isolation and characterization of quinoline-degrading bacteria . System . Appl . Microbiol . , 1988 , 10 (2) : 185 ~ 190 .
- 3 王建龙 , 施汉昌 . 聚乙烯醇包埋固定化微生物的研究及进展 . 工业微生物 , 1998 , 28 (2) : 35 ~ 39 .
- 4 吴立波 , 王建龙等 . 自固定化技术强化高效菌种活性的保持 . 环境科学 , 2000 , 21 (1) : 32 ~ 35 .
- 5 Wang Jianlong et al . Immobilization of microbial cells using polyvinyl alcohol (PVA) - polyacrylamide gels . Biotechnol . Techniques , 1995 , 9 (3) : 203 ~ 208 .
- 6 Wang Jianlong et al . Immobilization of microorganisms using carrageenan gels coated with chitosan and application to biodegradation of 4-chlorophenol . J . Environ . Sci . , 1997 , 9 (3) : 283 ~ 287 .