

# 气升式内循环蜂窝陶瓷反应器降解 2,4-二氯酚的研究

全向春<sup>1</sup>, 张永明<sup>2</sup>, 王建龙<sup>1</sup>, 施汉昌<sup>1</sup>, 钱易<sup>1</sup> (1. 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; 2. 南昌航空工业学院环境与化学工程系, 南昌 330034)

**摘要:** 从以 2,4-二氯酚(2,4-DCP) 长期驯化的好氧活性污泥中分离出一株以 2,4-DCP 为唯一碳源的菌种, 将这种菌固定在气升式内循环蜂窝陶瓷反应器内, 研究了此反应器在半连续流运行时, 对 2,4-DCP 单基质及其与苯酚共基质时对污染物的降解情况及降解动力学。结果表明, 2,4-DCP 单基质时, 反应器对氯酚的去除效果随着实验次数的增加而加快; 2,4-DCP 与苯酚共基质时, 苯酚的降解速率随着半连续流实验次数的增加而加快, 而氯酚的降解速率则表现出下降的趋势。此外, 还研究了此反应器在连续流运行时对 2,4-DCP 的降解, 水力停留时间为 6h, 进水 2,4-DCP 浓度为 6.9~102.4 mg/L, 系统稳定状态对 2,4-DCP 平均去除率为 96.5%。运行中间断性以乙酸钠和蛋白胨作碳源替代 2,4-DCP, 不会使系统中微生物丧失降解氯酚的能力。

**关键词:** 生物降解; 蜂窝陶瓷; 气升式内循环生物反应器; 半连续流

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)04-05-0042

## Treatment of a 2,4-Dichlorophenol Contaminated Wastewater in an Air-lift Inner-loop Bioreactor

Quan Xiangchun<sup>1</sup>, Zhang Yongming<sup>2</sup>, Wang Jianlong<sup>1</sup>, Shi Hanchang<sup>1</sup>, Qian Yi<sup>1</sup> (1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemical Engineering, Nanchang Institute of Aeronautic Technology, Nanchang 330034, China)

**Abstract:** An air lift inner-loop bioreactor packed with honeycomb-like ceramic carrier was immobilized with a 2,4-Dichlorophenol-degrading pure culture and was investigated to degrade 2,4-Dichlorophenol and phenol. In fed-batch operation mode, 2,4-DCP biodegradation rate increased with run numbers and followed zero-order kinetics model when it existed alone, but when 2,4-DCP was present in the mixture with phenol, phenol degradation rate had an apparent trend to increase whereas 2,4-DCP removal rate became slower and slower. In continuous operation, 2,4-DCP at the concentration ranged from 6.9 to 102.4 mg/L could be degraded well at the dilution rate of  $0.16\text{h}^{-1}$  and the average removal percentage was 96.5%. Carbon sources changed from 2,4-DCP to acetate sodium and peptone in the course of operation for 12 days did not cause the bacteria loss the DCP-degrading ability.

**Key words:** biodegradation; honeycomb-like ceramic; air-lift inner-loop bioreactor; fed-batch mode

氯酚作为重要的化工原料,广泛用于农药、医药、造纸、防腐剂生产以及染料、涂料工业。由于其应用范围广、生产量大,能通过多种途径排放到自然界中,对人类、水生动植物及微生物产生很大影响,对人类有很强的致畸、致癌和致突变的作用。因此,受氯代酚污染的工业废水及地下水的治理日益引起人们的关注<sup>[1]</sup>。

由于氯代酚类物质具有很强的毒性,又由于微生物以氯酚为基质细胞的产率系数很

低<sup>[2]</sup>,难以保持和扩增生物量,故一般传统的活性污泥法很难达到对氯酚的有效去除。目前,采用投加具有降解此类难降解有机物的高效菌种的生物膜反应器,如固定床反应器、流化床反应器及升流式厌氧污泥床反应器来治理含氯酚的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29637010); 教育部高等学校访问学者基金项目

作者简介: 全向春(1973~),女,博士研究生,主要研究方向为难降解有机物的生物强化技术。

收稿日期: 2001-05-31; 修订日期: 2001-09-11

废水,成为近年来国内外研究的热点<sup>[3~8]</sup>。

本研究以 2,4-二氯酚(2,4-Dichlorophenol, 2,4-DCP)为一种典型的氯酚代表物,以蜂窝陶瓷为内循环气升式反应器的固定化载体,将降解 2,4-DCP 的高效菌种固定在蜂窝陶瓷反应器内,研究了半连续流运行情况下,2,4-DCP 单基质存在及其与苯酚共基质存在时,此反应器对目标物的去除效果。同时也研究了连续流运行时反应器对 2,4-DCP 的去除效果。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 气升式蜂窝陶瓷反应器

气升式蜂窝陶瓷反应器试验工艺流程如图 1 所示。反应器材料为 PVC,由内外 2 层套桶构成。工作总容积为 15 L,其中反应器顶端膨大区为沉淀区,其工作容积为 3.25 L,其它为反应器反应区,容积为 11.75 L。反应器内侧套桶内填充有圆柱形蜂窝陶瓷载体,其垂直方向均匀分布有断面面积为  $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$  方形竖孔。反应器底部设置一曝气盘,反应器底进水在气体提升作用下从蜂窝陶瓷孔中上升,进入顶部膨大的沉淀区流速减慢,沉淀的污泥及部分水从内外侧套桶之间回流,一部分水从顶部出水口流出。

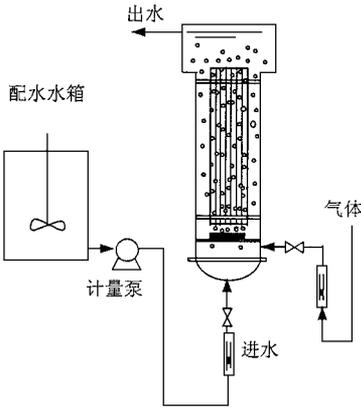


图 1 气升式蜂窝陶瓷反应器流程图

Fig.1 Sketch of air-lift honeycomb-like ceramic bioreactor

### 1.2 菌种来源及合成氯酚废水组成

取辽河油田处理油田废水的好氧活性污泥,以 2,4-DCP 为唯一碳源进行 3 个月的驯化培养,从中分离出一株能够以 2,4-DCP 为唯一

碳源的高效菌株,但目前尚未确定该菌株的种属。

连续流和半连续流实验均采用人工配制的 2,4-DCP 废水。废水组成为(g/L):  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.1,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.5,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5, 酵母膏 0.02, 2,4-DCP 6~102 mg/L, 苯酚 80~400 mg/L, 调节 pH 为 7.2~7.8。

### 1.3 非生物因素对 2,4-DCP 去除效果实验

为了考察气升式蜂窝陶瓷反应器处理氯酚废水时,非生物因素(主要指挥发与物理吸附)对氯酚的去除作用,进行了不同初始氯酚浓度下非生物作用对氯酚降解效果的实验。反应器充满去离子水,没有挂膜的空载体放置反应器内,设定气体流量为 8.33 L/min(与后续实验中流量相同),2,4-DCP 的初始浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50, 60 mg/L, 24h 后取样分析其中 2,4-DCP 含量。根据水相中氯酚浓度变化可计算出非生物因素对氯酚的去除作用。

### 1.4 半连续流实验

在 2,4-DCP 单基质及其与苯酚共基质时进行了半连续流实验以考察其对氯酚降解效果的变化。实验开始前首先对分离到的这株降解 2,4-DCP 的高效菌种用营养肉汤培养基进行了扩大培养,然后将培养液转入含有氯酚废水的反应器中,间歇培养 4d,使菌体固定在蜂窝陶瓷内。由于陶瓷对菌体具有很强的吸附作用,4d 后即可认为挂膜已经完成。

共进行了 7 次氯酚单基质的实验,2,4-DCP 的浓度变化范围为 15.5~50.8 mg/L。为了尽量减少反应器内游离菌对氯酚的降解作用,每次半连续实验开始前将上一次实验残留在反应器中的溶液排空,再用自来水冲洗容器壁 2 次并放空淋洗液。然后再添加新配制的氯酚废水,间隔一段时间取样分析其中 2,4-DCP 含量。同法,进行了苯酚与氯酚共基质时的半连续流实验。共基质时苯酚的浓度范围为 80.4~400.1 mg/L, 2,4-DCP 的浓度范围为 15.5~22.5 mg/L。

### 1.5 连续流实验

连续流实验设定水力停留时间为 6h,系统启动并稳定运行一段时间后,进水以乙酸钠和

蛋白胨为碳源替代 2,4-DCP,继续连续运行 12d.此后废水再加入 2,4-DCP,以考察废水中间断性基质变化对系统启动及对微生物降解氯酚的影响.

### 1.6 分析方法

氯酚及苯酚的分析采用高压液相色谱.仪器型号:HP 1050,色谱柱为 250 mm × 4.6 mm ZORBAX SB-C18 反向柱.流动相组成为甲醇:2%冰乙酸水溶液 = 77:23 (V/V).流速为 1 mL/min,检测波长为 280 nm.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 非生物因素对 2,4-DCP 的去除效果

在 2,4-DCP 不同初始浓度下,非生物作用对氯酚的去除效果如图 2 所示.实验结果表明,在本实验条件下,非生物作用,主要为气挥发作用和物理吸附作用对氯酚的去除率在 5% 以内,在实验允许的误差范围内,故在后面的数据分析中,非生物因素对氯酚的去除作用不再考虑.

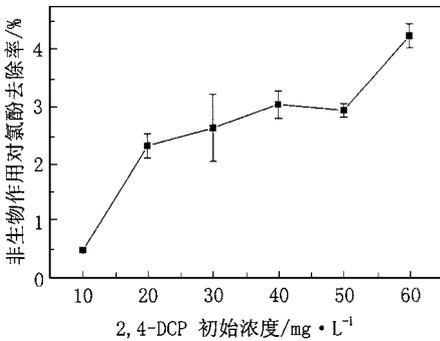


图 2 非生物作用对氯酚的去除效果

Fig.2 Abiotic losses of 2,4-DCP at various initial concentrations

### 2.2 半连续流实验结果

(1) 2,4-DCP 单基质存在 2,4-DCP 单基质时降解实验结果如图 3 所示.7 次半连续流实验对 2,4-DCP 的降解曲线形式雷同,可用零级反应拟合.拟合出动力学方程形式如表 1 所示.从表 1 中动力学常数  $k$  值的变化来看,总体趋势是  $k$  值随着实验次数而增加,也由此可以得出 2,4-DCP 的降解速率随着实验次数增加而加快.如在实验 1 中,17.5 mg/L DCP 完全去除

需要 33h,但实验 2,氯酚的降解速率就有了明显加快,去除 22.0 mg/L 的氯酚仅需要 14h,降解动力学常数也从实验 1 的  $0.5855 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ,增加到  $1.7621 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ .分析降解速率增加的可能原因一方面是微生物对氯酚废水的适应,另一方面是生物量的增加.在其后进行的几次实验,除实验 6 外,也都表现出对氯酚降解速率加快的趋势.而在实验 6 中,氯酚经过 3h 延滞期才开始降解,且降解速率有所下降,其降解速率下降可能是较高浓度 (25.0 mg/L) 2,4-DCP 对微生物活性产生抑制作用.实验 7 中,2,4-DCP 突然增加到 50.8 mg/L,没有经过延滞期,也能够迅速被生物降解,且降解动力学常数显著增加到  $3.1278 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ,可能是经过实验 6 后,微生物对较高浓度的氯酚已经开始适应的缘故.

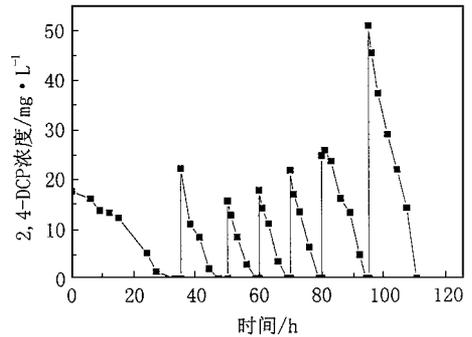


图 3 2,4-DCP 单基质半连续流运行时的降解

Fig.3 2,4-DCP degradation as a single substrate in the reactor operated in fed batch mode

表 1 2,4-DCP 单基质半连续流运行时降解动力学方程

Table 1 2,4-DCP biodegradation kinetic model as a single substrate in fed batch mode

实验编号	2,4-DCP 初始浓度 / mg · L <sup>-1</sup>	动力学方程	相关系数 $r^2$
1	17.5	$y = -0.5855x + 19.111$	0.9648
2	22.0	$y = -1.7621x + 19.192$	0.9252
3	15.5	$y = -1.7329x + 14.456$	0.9714
4	17.6	$y = -1.9616x + 16.656$	0.9786
5	21.5	$y = -2.2951x + 20.305$	0.9892
6	24.5	$y = -1.8198x + 27.031$	0.9693
7	50.8	$y = -3.1278x + 48.812$	0.9877

(2) 苯酚与 2,4-二氯酚共基质 苯酚是一

种常见的工业废水污染物,与氯代酚类比较,苯酚更容易被微生物利用.苯酚与氯酚共存时,固定在蜂窝陶瓷内的菌体对二者降解特性尚未见报道,为此本研究进行了4次苯酚与氯酚共基质的半连续流实验.实验结果如图4所示.

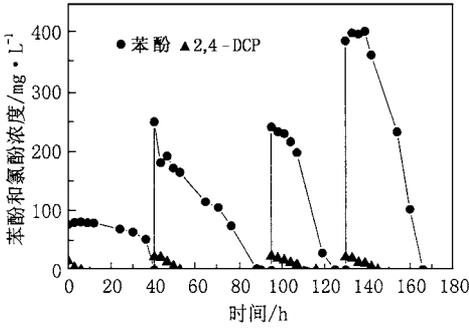


图4 苯酚与氯酚共基质半连续流运行时的降解

Fig.4 Phenol and 2,4-DCP biodegradation in their mixture operated in fed batch mode

从图4可以看出,第1次实验中,15.5 mg/L的2,4-DCP在6h内被完全去除,而80.4 mg/L的苯酚却经过12h的延滞期后才开始降解,且在36h内,仅达到36.5%的去除率,这可能是由于长期与低浓度氯酚接触的微生物遇到相对较高浓度的苯酚需要一段适应期.在实验2中,苯酚没有经过延滞期且优先被微生物利用,而DCP则经过了3h的延滞期后才逐渐降解,说明苯酚降解酶已经诱导产生,苯酚相对于氯酚易于被微生物利用对氯酚的降解产生了一定的阻碍作用.实验3中,苯酚和氯酚被同时降解.实验4中,苯酚的浓度升高到400.1 mg/L,DCP浓度保持在21.2 mg/L,苯酚降解前经过了9h的延滞期,这可能是由于过高浓度的苯酚对微生物产生抑制作用,而在此期间,微生物对DCP仍表现出较强的降解能力.

对苯酚和氯酚的降解曲线进行线性拟合可以得出苯酚和氯酚的降解速率常数,其变化如图5所示.图5可以得出,苯酚的降解速率常数 $k$ 随着实验次数的增加表现明显增加的趋势,实验1中, $k$ 值仅为 $1.09 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ,但其后进行的3次实验则分别增加到4.30,11.09和14.55  $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ,这可能是生物适应及生物

量扩增共同作用的结果.与苯酚相反,氯酚降解速率则随着实验次数的增加表现出下降的趋势.实验1中,DCP的降解速率为 $2.59 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ,实验2及实验3中则下降到 $1.91$ 和 $1.07 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ,但实验4中,则略有所增加,为 $1.43 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ .分析DCP降解速率变化的主要原因是:苯酚相对氯酚是一种易于被微生物利用的有机物,苯酚的存在虽然促进了微生物的生长,但也会促使微生物利用的主要碳源从氯酚向苯酚转化,而实验4中氯酚降解速率略有增加,可能是由于在本次实验中苯酚的初始浓度过高导致出现延滞期而迫使微生物优先利用氯酚的缘故.

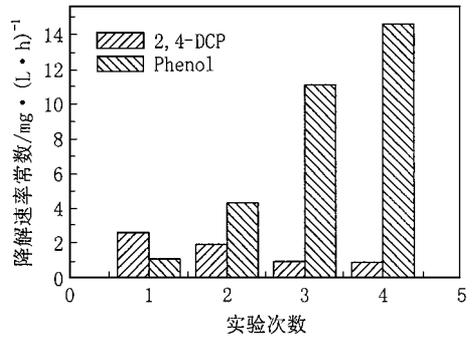


图5 苯酚与氯酚共基质时二者降解动力学常数变化  
Fig.5 Phenol and 2,4-DCP biodegradation kinetic constant variation in their mixture in fed batch mode

### 2.3 连续流实验结果

反应器的连续流运作方式在废水处理中更具有实际意义.实验结果如图6所示.连续流实验分为启动及稳定运行阶段,进水碳源组成变化,系统重新启动3个阶段来完成.反应器第1次启动阶段,前3d进水DCP含量比较低,浓度范围为6.9~14.9 mg/L,系统在54h内即达到稳态,DCP去除率为87.2%~100%,在第152h,当进水DCP浓度上升到34.7 mg/L时,出水DCP含量有明显升高,但24h后系统降解氯酚能力迅速恢复,在第一阶段后期,即使DCP浓度升高到48.1 mg/L,反应器出水仍很稳定,去除率达到96.8%~100%,由此看出,随着连续流反应的进行,氯酚的降解效果有所增强.第1阶段经过334h的连续流实验后,进水中不再加

入 2,4-DCP,而以乙酸钠和蛋白胨为碳源加入人工配制的废水中,其中乙酸钠 200 mg/L,蛋白胨 50 mg/L,进行第 2 阶段的连续流实验.第 2 阶段连续运行 12d 后,开始第 3 阶段的重启动实验,初始进水 DCP 浓度为 50.0 mg/L,系统在 20h 内恢复稳态运行,去除率大于 97.2%,此次启动阶段比第 1 阶段启动时间有所缩短,并没有发现由于其它易利用碳源引入反应器而导致系统再次启动时间延长,降解 DCP 能力下降的现象.相反,系统降解氯酚的能力反而有所提高,进水 DCP 浓度由 35.0 mg/L 升高到 102.4 mg/L,出水一直稳定在 94.8%~100%之间,可能是由于乙酸钠和蛋白胨代替 DCP,极大地扩增了生物量,使系统耐受负荷冲击能力加强,降解能力提高.

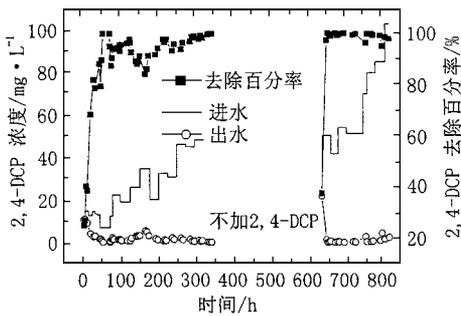


图 6 气升式反应器连续流运行对氯酚的降解

Fig. 6 2,4-DCP biodegradation in the reactor operated in continue mode

图 7 为固定在蜂窝陶瓷载体上的高效菌种的扫描电镜图,菌体主要为杆菌,在蜂窝陶瓷表面生长良好.

### 3 结论

(1) 半连续流实验中,2,4-DCP 单基质时,DCP 的降解速率随着实验反应次数的增加而加快,其降解遵循零级反应;2,4-DCP 与苯酚共基质时,微生物对苯酚的利用速率随着反应次数的增加而加快,对 DCP 的降解速率则恰好相反.

(2) 连续流运行时,在水力停留时间为 6h,进水 2,4-DCP 浓度为 6.9~102.4 mg/L,系统稳定状态出水去除率平均为 96.5%.运行当中间断性以乙酸钠和蛋白胨作碳源代替 2,4-

DCP,不会使系统丧失降解氯酚的能力.

(3) 蜂窝陶瓷载体挂膜速度快,微生物在上面能够有效保持和生长,是一种优良的生物载体.气升式蜂窝陶瓷反应器是一种治理难降解有机物的新型高效反应器,具有良好的应用前景.

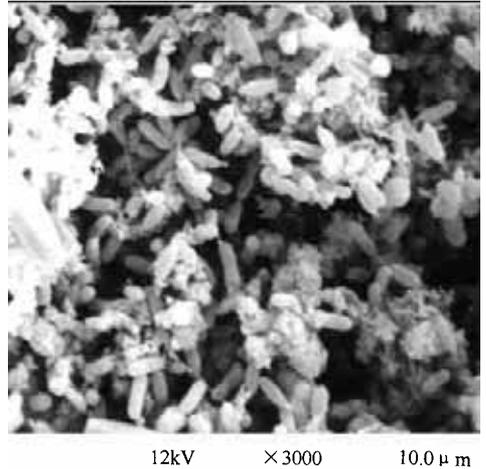


图 7 固定在蜂窝陶瓷上的氯酚降解高效菌种

Fig. 7 SEM graph of the immobilized bacteria on the honeycomb-like ceramic carrier

### 参考文献:

- Piero M Armenante et al. Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds. *Wat. Res.*, 1999, **33**: 681~692.
- Makinen P M et al. Chlorophenol toxicity removal and monitoring in aerobic treatment: recovery from process upsets. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**: 1434~1439.
- Melin E S, Ferguson J F, Puhakka J A. Pentachlorophenol biodegradation kinetics of an oligotrophic fluidized bed enrichment culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, **47**: 675~682.
- Khodadoust A P, Wanger J A, Suidan M T, Brenner R C. Anaerobic treatment of PCP in fluidized bed GAC Bioreactor. *Water Research*, 1997, **31**: 1776~1786.
- Droste R L, Kennedy K J, Lu J G, Lentz M. Removal of chlorinated phenols in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Science and Technology*, 1998, **38**: 369~367.
- Shin H S et al. Removal of polychlorinated phenols in sequential anaerobic-aerobic biofilm reactors packed with tire chips. *Wat. Environ. Res.*, 1999, **71**: 363~367.
- 周岳溪,郝丽芳,张寒霜.升流式厌氧污泥床处理含五氯酚废水的研究. *环境科学研究*, 1999, **12**(1): 23~26.
- 沈东升,徐向阳,冯孝善.厌氧颗粒污泥对五氯苯酚的吸附、解析和生物降解研究. *环境科学*, 1996, **17**(1): 20~23.