

含易降解有机质时对苯二甲酸(TA)厌氧降解动力学

李小明¹ 陈 坚² 伦世仪²

(湖南大学环境科学与工程系 长沙 410082) (无锡轻工大学生物工程学院 无锡 214036)

摘 要 含易降解有机物的对苯二甲酸有机废水在厌氧处理时,其中的易降解有机质通过甲烷发酵被优先利用,其
中间代谢物对对苯二甲酸的降解有抑制作用,同时,对苯二甲酸自身的降解也存在底物抑制现象。本文建立了有易
降解有机质存在时对苯二甲酸厌氧降解的抑制动力学模型方程:

$$q = q_{max} \frac{S}{S + K_d [1 + (I - 0.86 Y K_{i,i})] + S^2 / K_{i,s}}$$
 ,
并利用非线性回归,确定了模型参数 $q_{max} = 1972.0 \text{mgTA/gVSS} \cdot \text{d}$; $K_s = 20.2844 \text{gTA/L}$; $K_{i,i} = 2.041 \text{gCOD/L}$;
 $K_{i,s} = 0.0108 \text{gTA/L}$,实验数据对该动力学方程能较好拟合。在此基础上提出两段厌氧处理新工艺。

关键词 对苯二甲酸,厌氧降解,动力学模型

中图分类号 Q819 文献标识码 A 文章编号 1000-3061(2000)04-0505-04

对苯二甲酸(Terephthalic Acid,简称 TA)是一种重要的化工原料,目前广泛应用于合成树脂、涤纶纤维、塑料薄膜、增塑剂和染料等行业。已有许多研究发现 TA 对水中微生物的再生有抑制作用,对一些动物有致突变和致癌作用^[1],所以对苯二甲酸被认为是一种毒害性污染物。

含 TA 有机废水目前主要采用厌氧方法来处理。多选用单一的厌氧反应器^[2~5],如 UASB(上流式厌氧污泥床)、TFR(管式固定膜反应器)、AFR(厌氧滤床)及复合床等。目前处理工艺存在的主要不足是 TA 的去除率太低,系统的操作弹性小,承受负荷冲击的能力弱,厌氧处理难以稳定运行。

由于实际 TA 有机废水中含大量易降解有机质,本文在探讨对苯二甲酸的降解动力学的基础上,定量研究了有易降解有机质存在时其对降解过程的抑制作用。该动力学研究结果对实际处理工艺过程的更新具有启示意义,并为含易降解有机质和对苯二甲酸废水的两段厌氧处理新工艺的提出奠定了基础。国内外目前尚无此项研究报道。

1 材料及方法

1.1 材料

含 TA 有机废水取自某石化公司。

接种污泥来源:TA 降解动力学实验絮状污泥取自无锡市第二制药厂的厌氧消化池,该厌氧污泥

在厌氧条件下,以 TA 为唯一碳源,经过 3 个月的驯化。对苯二甲酸纯度为 99.89%,购自 Schuchardt, 8011 Hohenbunn bei Munchen 公司。

1.2 方法

1.2.1 实验方法:TA 降解动力学实验是在非稳态条件下,以分批方式进行的。实验装置如图 1 所示,反应器采用 500mL 的三口圆底烧瓶,每种底物浓度分别进行 3 次平行实验,TA 降解动力学实验数据为每 10~16h 取样 1 次,每次约 15mL,测定其 COD 值和 TA 含量。对每批次取得的结果按初速度法在其线性范围内求取其相应的速度值。有易降解有机质存在时的 TA 降解动力学实验方法基本相同。实验在中温条件下进行(36℃ ± 1℃);每天摇动 2~3 次。

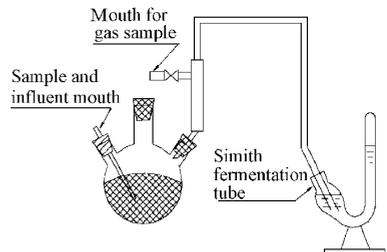


图 1 非稳态动力学实验装置

Fig. 1 Apparatus for non-steady kinetics experiment

1.2.2 分析方法:化学需氧量(COD)采用半微量

烘箱法^[6]对苯二甲酸测定采用比色法^[7];pH 值测定采用 pH-2C 型精密酸度计和精密 pH 试纸,非 TA 性 COD 值的确定:本文所指易降解有机质的浓度可以用非 TA 性 COD 浓度表示,其值可以通过计算获得,即当有部分 TA 降解时,由于 TA 部分厌氧降解或完全厌氧降解的产物都是苯环开环,半微量烘箱法测定的总 COD 值中包含了由 TA 降解转化而来的部分,该部分 COD 值可根据已降解的 TA 的量,计算其理论 COD 值来获得。

2 结果与讨论

2.1 TA 厌氧生物降解动力学模型的建立

尽管用于动力学研究的厌氧降解微生物群体是经过 TA 驯化的,但在 TA 降解过程中,由于其本身对微生物有一定的毒害作用,当浓度达到一定值时,也会对过程产生抑制,因此在建立其动力学模型时,可以考虑选择一种非竞争性底物抑制模型。式(1)是由 Andrews^[8]提出的一种最常见的描述微生物菌体生长的非竞争性底物抑制模型。

$$\mu = \mu_{\max} \frac{1}{1 + K_S/S + S/K_i} \quad (1)$$

由于厌氧消化过程中,菌体的生长和基质的消耗是基本偶联的,故可以采用描述菌体生长的模型来描述基质的消耗和底物的去除。

$$q = q_{\max} \frac{1}{1 + K_S/S + S/K_i} \quad (2)$$

式中: q 为 TA 比降解速率($\text{mgTA/gVSS}\cdot\text{d}$); S 为底物浓度(gTA/L); q_{\max} 为 TA 最大比降解速率($\text{mgTA/gVSS}\cdot\text{d}$); K_S 、 $K_{i,s}$ 分别为底物饱和和常数及底物抑制常数(gTA/L)。TA 降解的动力学实验数据如表 1。

表 1 TA 降解动力学实验数据

Table 1 Experimental data of TA degradation

TA Concentration/ (mg/L)	TA Loading/ (mgTA/L·gVSS)	(q from experiment γ (mgTA/gVSS·d)	(q from formula calculation γ (mg/TA/gVSS·d)
80.0	20.38	6.64	7.50
140.9	35.66	11.54	12.38
204.7	52.16	15.89	16.55
277.9	70.82	20.16	19.79
356.8	90.92	21.56	21.46
453.0	115.48	21.69	22.10
505.6	128.84	22.66	22.22
674.5	171.86	23.15	21.11
802.32	204.41	18.16	18.01
936.04	238.48	16.81	16.31

注:本研究中,菌体浓度 VSS 为 7.850g/L

根据表中的数据,以式(1)为模型,进行非线性回归,求得模型参数为:

$$q_{\max} :1972.0\text{mgTA/gVSS}\cdot\text{d};$$

$$K_S :20.2844\text{gTA/L};$$

$$K_{i,s} :0.0108\text{gTA/L}$$

模型参数拟合的方差分析如表 2。图 2 为实验数据点与模型的拟合情况。从图 2 和表 2 中,可以判断实验数据与模型的拟合是良好的。

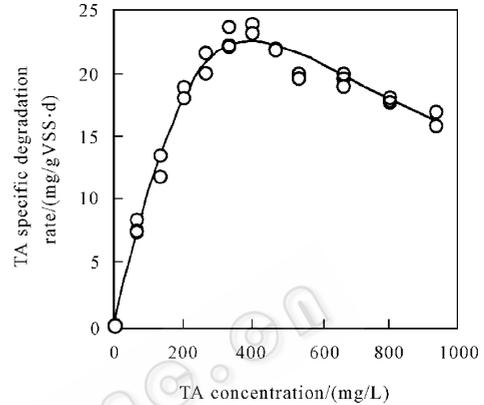


图 2 TA 降解动力学方程曲线与实验点的拟合

Fig.2 Experimental data Simulation to the TA degradation kinetics equation

表 2 非线性回归方程方差分析

Table 2 Variance analysis to non-linear regression equation

Source of variance	Degree of freedom	Sum of square	Average of square	F	Coefficient
Regression	3	3966.4	1322.1		
Residual	8	23.57	2.947	448.6	$r^2=0.994$
Total	11	3990.2			

$F = 448.6 > F_{0.01}(3, 8) = 7.59$, 回归方程具有显著性。

2.2 易降解有机质对 TA 降解的影响

当 TA 有机废水中所含易降解有机质浓度较高时,易降解有机质优先经甲烷发酵途径被降解,其中间代谢物如短碳链脂肪酸使 TA 的降解受到抑制^[9],同时,TA 降解过程存在自身的底物抑制现象。这种影响可以用类似于酶竞争性抑制的动力学^[10]来描述:

$$\nu = \frac{V_{\max} S}{K_S(1 + I/K_i) + S} \quad (3)$$

竞争性抑制剂存在时酶对底物亲和力降低,具体表现为半饱和常数从 K_S 到 $K_S(1 + I/K_i)$,增大的系数为 $(1 + I/K_i)$,类似地将这种竞争性的抑制

关系引入 TA 降解动力学方程,将反应菌体和底物亲和力的参数 K_S 修订为 $K_S(1 + I/K_{i,i})$,将(2)式引入抑制关系:

$$q = q_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_S}{S} \left(1 + \frac{I}{K_{i,i}}\right) + S/K_{i,S}} \quad (4)$$

变化为:

$$q = q_{\max} \frac{S}{S + K_S(1 + I/K_{i,i}) + S^2/K_{i,S}} \quad (5)$$

式中: I 为抑制剂浓度负荷; $K_{i,i}$ 为抑制剂抑制常数。

考虑到实验过程中,易降解有机质浓度(以非 TA 性 COD 浓度计)低于 860mg/L 时对 TA 降解的影响不大,为去除此部分的影响,使模型能更好地拟合实验结果,将模型中抑制剂浓度项 I 一项修正为 $(I - 0.86)$ 进行求解。

有关的动力学实验数据见表 3。运用非线性回归方法,结合前面求得的参数,求解模型参数 $K_{i,i}$,得: $K_{i,i} = 2.041\text{gCOD/L}$ 。模型参数拟合的 F 检验见表 4。模型方程为:

$$q = q_{\max} \frac{S}{S + K_S \left[1 + (I - 0.86)/K_{i,i}\right] + S^2/K_{i,S}} \quad (5)$$

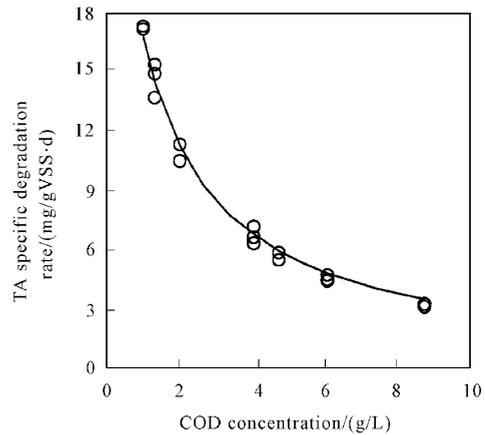


图 3 有易降解有机质时 TA 降解动力学模型及实验拟合

Fig. 3 Kinetics of TA degradation with easily degradable organic material and experimental data simulation

表 3 非 TA 性 COD 负荷对 TA 降解速度的影响

Table 3 Effect of non-TA COD Loading on TA degradation rate

COD		TA		q'		Inhibition percent /%
Conc./ (mg/L)	Loading/ (gCOD/L·gVSS)	Conc./ (mg/L)	Loading/ (gTA/L·gVSS)	(mgTA/gVSS·d)	(mgTA/gVSS·d)	
				From experiment	from formula calculation	without COD inhibition
1051	0.268	298.9	0.0760	17.85	18.738	20.448
1828	0.466	270.0	0.0688	15.011	14.442	19.263
2236	0.570	271.2	0.0691	12.183	13.056	19.553
3147	0.802	275.1	0.0701	10.015	10.805	19.693
4968	1.266	317.0	0.0807	9.150	8.849	20.924
5681	1.448	304.1	0.0766	7.015	7.788	20.589
7118	1.814	288.0	0.0733	6.350	6.287	20.121
9998	2.548	263.0	0.067	4.110	4.403	19.260

表 4 非线性回归方程方差分析

Table 4 Variance analysis to non-linear regression equation

Source of variance	Degree of freedom	Sum of square	Average of square	F	Coefficient
Regression	1	916.03	916.03		
Residual	7	3.530	0.541	1693.2	$r^2 = 0.966$
Total	8	950.12			

$F = 1693.2 > F_{0.01}(1, 7) = 12.25$, 回归方程具有显著性。

从图 3 及表 3 中可以看出,对模型抑制剂浓度项的校正使模型可以更精确地描述实际处理情况,该模型可以较好地拟合实验结果。

2.3 TA 降解动力学的应用

表 3 同时给出了有易降解性有机质存在时,TA 降解受抑制的程度,当其浓度不高时,TA 的降解受抑制程度不大,超过一定程度时,抑制作用明显。同样,在研究此部分易降解有机质的去除时,发现 TA 同样对其有抑制作用,据此提出了含 TA 有机废水

分段处理的设想,即以易降解有机质为主的厌氧降解在前,和以 TA 为主的厌氧降解在后。其重要的理论依据就是根据抑制动力学判定相应底物降解过程所受的抑制程度,动力学分析表明在一定程度的抑制范围内,分段运行可保持各反应器的正常运行(篇幅所限,另文发表)。

3 结 论

TA 降解动力学符合常见的底物抑制规律,可以由 Andrews 提出的非竞争性底物抑制模型来描述, $\mu = \mu_{\max} \frac{1}{1 + K_S/S + S/K_i}$,TA 和易降解有

机质共存时,TA 的降解受到竞争性抑制,这种抑制作用可以在原模型基础上结合竞争性抑制关系来描述,模型关系为:

$$q = q_{\max} \frac{S}{S + K_S [1 + (I - 0.86) / K_{i,i}] + S^2 / K_{i,S}}$$

用非线性回归法求解模型参数,求得相应的模型参数为 $q_{\max} = 1972.0 \text{ mgTA/gVSS} \cdot \text{d}$; $K_S = 20.2844 \text{ gTA/L}$; $K_{i,i} = 2.041 \text{ gCOD/L}$; $K_{i,S} = 0.0108 \text{ gTA/L}$ 。实验数据较好地验证了该模型。该动力学关系的确定为含易降解有机质的 TA 废水的分段处理工艺奠定了理论基础。

参 考 文 献

- [1] 国家环保局有毒化学品管理办公室. 有毒化学品研究与管理技术. 上海:上海科普出版社,1992, p. 153
- [2] Macarie H, Noyola A, Guyot J P. *Wat Sci Tech*, 1992, 25(7):223~235
- [3] Guyot J P, Macarie H, Noyola A. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1990, 24/25:579~589
- [4] XIN L M, CHEN Y X, ZENG X D. *Proc Int Conf Pet. Beijing: Refine Petrochem Process*, 1991, pp. 120~126
- [5] 李刚,申立贤. 中国沼气, 1995, 13(4):1~6
- [6] 陶大均. 无锡环境保护, 1982, 2:41~48
- [7] 何星海,张忠祥,马世豪. 环境科学, 1992, 13(3):18~24
- [8] Andrews J F. *Biotech Bioeng*, 1968, 10:707~711.
- [9] 李小明. 含对苯二甲酸有机废水厌氧生物处理的研究. 无锡轻工大学博士学位论文, 1995
- [10] 沈同,王镜岩. 生物化学. 北京:高等教育出版社, 1990, p. 262

Kinetics for Terephthalic Acid Anaerobic Degradation with Easily Biodegradable Organic Material Co-existence

LI Xiao-Ming¹ CHEN Jian² LUN Shi-Yi²

¹(Department of Environmental Science and Environmental, Hunan University, Changsha 410082)

²(School of Biotechnology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract The fact of preferential substrate utilization results in a sequence of substrate attack. As typically, the easily biodegradable substrates in TA-containing wastewater are degraded firstly through methane fermentation pathway, and just those intermediate metabolites have been proved to be inhibitors for TA biodegradation. Moreover, TA itself can inhibit the TA biodegradation, too. A kinetic model for the anaerobic digestion of wastewater containing both TA and easily biodegradable pollutants is constructed as $q = q_{\max} \frac{S}{S + K_S [1 + (I - 0.86) / K_{i,i}] + S^2 / K_{i,S}}$, The model parameters are estimated with non-linear regression method, the values are as follows: $q_{\max} = 1972.0 \text{ mgTA/gVSS} \cdot \text{d}$; $K_S = 20.2844 \text{ gTA/L}$; $K_{i,i} = 2.041 \text{ gCOD/L}$; $K_{i,S} = 0.0108 \text{ gTA/L}$. The experimental data verification for the model equation is satisfactory. According to the model analysis, a new strategy, a two-step anaerobic system, dealing with this kind of wastewater is suggested.

Key words Terephthalic acid; anaerobic degradation; kinetic model