

生物滴滤池中废气有机物的生物降解*

李云路^{1,2} 李建军¹ 孙国萍^{1**}

(广东省微生物研究所广东省菌种保藏与应用重点实验室 广州 510070)¹

(广东工业大学环境科学与工程学院 广州 510090)²

摘要: 生物滴滤法是一种经济、有效的有机废气处理方法。从填料的选择、传质过程、微生物的筛选等几个方面介绍了影响生物滴滤池处理效果的几个关键因素。回顾以前的一些研究成果并对某些重要观点进行了总结与分析, 希望能为生物滴滤池在有机废气处理的应用开发提供参考。

关键词: 生物滴滤池, 废气处理, 生物降解

中图分类号: Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2005) 02-0119-05

Biodegradation of Organic Pollutants in Waste Air in Biotrickling Filters*

LI Yun-Lu^{1,2} LI Jian-Jun¹ SUN Guo-Ping^{1**}

(Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 5100702)¹

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)²

Abstract: It was proved that biotrickling filtration is an economical and effective method of organic waste air treatment. This paper introduces several critical factors which have an influence on the performance of biotrickling filters in such aspects as the selection of medium material, the process of mass transfer, the choice of microorganism, the culture and acclimatization of biofilm. It also analyses and concludes some important viewpoint on the basis of previous research. We hope it can facilitate the following research.

Key words: Biotrickling filters, Waste air treatment, Biodegradation

1 序言

随着化学工业的发展, 有机废气大量排入大气, 对生态环境造成了严重危害。据最近 Kunzli 等对法国、瑞士、澳大利亚的一个评估, 人类死亡率的 6% 是由空气污染造成的^[1]。人们开始越来越关心逐渐恶化的大气环境, 并制定了严格的排放标准。因此, 如何妥善的处理有机废气已成为人们研究的焦点之一。

以前普遍采用的处理方法有: 吸收法, 吸附法及催化燃烧法。但是这些方法都存在着各种不足: 吸附法由于吸附剂价格较贵又会造成二次污染而受到限制; 催化燃烧法投资与运行费用较高, 不适用于低浓度有机废气的处理; 吸收法难以处理气化学性质稳定且难溶于水的有机废气。

基于传统处理方法的不足, 废气的生物处理技术开始引起了人们的重视, 并广泛

* 广东省自然科学基金研究团队项目 (No. 2015017)

广东省科技攻关项目 (No. 2002C31605)

广东省重大科技专项项目 (No. 2003A32102)

** 通讯作者 Tel: 020-87684471, E-mail: ebiotech@gdas.ac.cn

收稿日期: 2004-06-14, 修回日期: 2004-10-29

应用于工业。相对于传统处理方法,生物处理技术具有处理效率高、基建及运行费用低、无二次污染等优点。主要的生物处理设备有:生物洗涤器、生物滤池、生物滴滤池。目前,研究较多的生物处理技术是生物过滤法和生物滴滤法。生物过滤法已被广泛应用于除臭,但对有机工业废气的处理范围相对较小。生物滴滤法能处理更广泛范围的有机工业废气,并且表现出了更强的有机物降解能力^[3]。这两种方法的基本机理相同,但生物滴滤法能更好的控制反应参数,因而能够更好的保持微生物的活性。尽管在一些实例中生物滴滤池的表现优于生物滤池,但是在过去几年里生物滤池的数量激增,而生物滴滤池处理废气的应用实例相对较少。这可能是由于生物滴滤法的研究尚处于起步阶段,其基础理论的研究相对较少,而且在实际应用中有许多在试验室中被忽略的因素。因此,本文着重介绍影响生物滴滤法处理效果的一些关键技术。

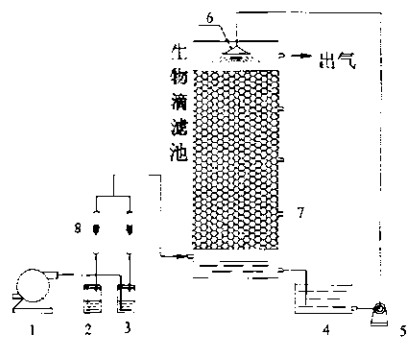


图1 生物滴滤池流程图(实验室)

1 空气压缩机, 2 水, 3 有机物, 4 循环水槽, 5 循环水泵, 6 雾化喷头, 7 取样孔, 8 转子流量计

2 流程及机理

生物滴滤池的一般流程(实验室中)如图1。在生物滴滤池内充满了惰性填料,微生物在填料表面附着生长并形成生物膜。生物膜中微生物以有机废气为碳源和能源,以在循环液中的营养物质为氮源,进行生命活动。一部分有机废气通过微生物的分解代谢被转化为无害的水和二氧化碳,并为微生物提供能量;另一部分有机污染物通过合成代谢被转化为微生物自身的生命物质。有机废气的净化一般经历传质和生物降解两个过程。

3 填料的性能

填料是微生物的载体,其性能的优劣直接影响微生物的生长环境,填料的选择对处理效率及能力有决定性的影响,在应用中应当格外重视。一般认为,优秀的填料应具有如下性质^[4]: (1) 有较大的比表面积; (2) 表面性质好,适于微生物生长; (3) 表面润湿性好,有一定的持水能力; (4) 化学稳定性好,强度高; (5) 廉价易得,运输方便。

目前,国内外研究者对填料作了大量研究。如孙佩石等对轻质陶块、瓷环、不锈钢环、塑料环4种填料进行实验室选择研究。结果表明:轻质陶块是一种优质廉价的生物滴滤池适宜填料^[4]。Woertz 等对聚氨酯泡沫塑料和珍珠岩作填料的性能进行了研究,聚氨酯泡沫塑料表面多孔有较大的表面积,微生物多在其微孔中生长而不在填料颗粒之间生长,因此不易发生堵塞现象。而对于珍珠岩微生物多在其填料颗粒间生长,在有机污染负荷高时会发生堵塞现象。因而,以聚氨酯泡沫塑料为填料的生物滤池取得了更好的处理效果^[5],这种填料同样可以应用于生物滴滤池。

由于有机物和营养物质的持续供给,生物量不断积累最终会导致生物滴滤池填料的堵塞。这是影响生物滴滤池能否长期稳定运行的一个关键因素,在国内外引起了广泛重视。目前解决堵塞的主要途径有^[5,6]: 通过控制营养减少生物量的积累速率;用化学试剂冲洗;反冲洗;改变运行方式;利用原生动物的捕食来控制微生物数量。如果能控制好生态平衡,那么利用原生动物的捕食能起到预期的效果。Woertz 等用生物法处理甲苯废气时在反应器中加入了蟻,蟻对降解菌的捕食行为有效的控制了系统的生物量,使压降大幅降低^[5]。Cox 对用化学试剂处理堵塞进行了试验,结果表明:用

0.4% 的 NaOH (w/v) 冲洗能去除生物量并在短期内恢复微生物活性, 但 NaOH 溶液的去除能力有限, 需要频繁冲洗以保证生物量平衡; 用 NaClO 溶液处理需要的浓度较低, 且花费低, 但它对微生物的活性影响较大, 在试验中需要约 2~3 d 的时间恢复活性^[6]。堵塞是影响生物滴滤池推广应用的一个主要因素, 而目前关于这方面的报道较少。如何有效的控制生物量积累而不影响微生物活性还有待研究。

4 废气处理中的传质过程

根据双膜理论, 气体与微生物表面的水层间存在着稳定的相界面, 界面两侧各有一个很薄的滞流膜层; 在分压推动力作用下, 有机物分子通过气膜被吸附在湿润的生物膜表面; 在浓度推动力作用下, 有机物分子通过液膜被微生物捕获降解。(图 2)。

对于传质的影响, Ottengraf 的生物膜理论认为: 生物降解过程由扩散传质控制和生化反应控制过程组成。微生物降解废气时存在临界浓度 C_r 。当有机物浓度 $C_g < C_r$ 时净化过程是扩散传质控制; 当有机物浓度 $C_g > C_r$ 时, 降解过程是生化反应控制^[7]。当净化过程由扩散传质控制时, 扩散传质速率小于降解速率, 此时增加底物浓度能够提高去除率。反之, 净化过程由生化反应控制时, 增加底物浓度对降解速率没有明显的影响。由于反应器内污染物浓度沿塔高逐渐减小, 一定存在扩散传质控制过程。因此, 提高污染物在双膜中的传质速率必定会提高微生物的降解速率。Volkering 等研究了几种非离子表面活性剂对疏水性的萘和菲生物处理过程的影响, 表明这些物质的添加增加了萘、菲的传质速率。但是, 大多数表面活性剂可被微生物降解或本身对微生物有毒性。因此, 人们开始关注微生物自身产生的表面活性剂。Deziel 等将一株土壤 *Pseudomonas* 置于萘和菲中生长, 发现该菌产生了醣酯类表面活性剂^[15]。

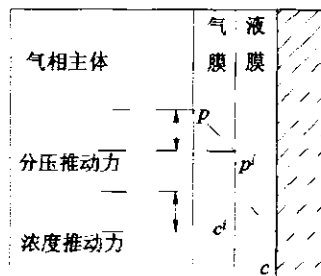


图 2 污染物传质示意图

5 生物滴滤池中的微生物特性

5.1 降解菌的筛选 不同微生物对特定有机污染物的降解性能有很大差别。在以前的生物滴滤池运行过程中生物膜一般以细菌为主体同时有少量真菌。近几年的研究发现, 真菌对有机物的去除能力明显高于细菌, 而且真菌忍受低湿度、酸性条件的能力也明显好于细菌^[8]。因此, 用真菌代替细菌作为降解有机物的主体是可行的。Moe 以 9 种工业中常见的有机污染物为底物对 5 种真菌降解 VOCs 的能力进行了研究, 发现 *Exophiala lecanii-corni* 和 *Cladosporium sphaerospermum* 能利用所有 9 种被测 VOCs 作为唯一的碳源和能源; *Phanerochaete chrysosporium* 能降解多环芳烃及试验中的苯、甲苯、二甲苯, 但不能降解苯乙烯; 其他两种被测真菌 *Cladosporium resinae* 和 *Mucor rouxii* 表现出了相对较小的 VOCs 降解范围。试验还得出对于 VOCs 真菌降解最佳 pH 值为 5.0 左右^[8]。虽然有试验发现了一些对 VOCs 降解能力很强的菌种, 但在使用时还要考虑微生物在特定环境中的生存能力。如 Pedersen 等的研究发现对甲苯降解能力很强的 *Pseudomonas putida* 由于对生物滴滤池环境的适应能力较差, 在生物滴滤池开始运行时快速减少, 其数量达到稳定时对甲苯的总降解率的贡献有限^[9]。这表明专用菌种的选择不仅要考虑降解能力, 还要衡量其对生物滴滤池中环境的适应能力。

5.2 污染物的降解特性 生物滴滤池中的生物量包括浮游微生物和附着微生物。其中, 附着微生物的数量占绝对优势并对污染物的降解起主要作用。性能良好的生物膜

是高性能生物滴滤池的保障。挂膜方式影响生物膜的性能,研究表明气相法培养的生物膜性能好于液相法^[10]。

成熟生物膜具有一定厚度,生物膜中微生物固定在填料表面和微孔内生长。这会使有机物不能充分的与降解菌接触,造成微生物利用率下降。因此,对有机废气降解影响最大的是降解菌的活性而不是数量。这个推论可从其他学者的一些研究中得出。如 Weber 和 Hartmans (1996) 的研究发现用 NaOH 溶液去除多余生物量后,微生物对甲苯的去除能力在一天内可完全恢复^[12]。Cox 和 Deshusses 发现占附着生物量仅 1% 的悬浮微生物对甲苯的总降解能力贡献 21%^[3]。

成熟生物膜中存在着复杂的微生物种群,对生物膜中微生物种群的分析有助于了解微生物的活性及其对污染物的降解特性。然而,目前这方面研究较少。Tresse 用 PCR 扩增和变性梯度凝胶电泳技术对浮游和附着生长的微生物种群动力学进行研究,初步对滴滤池中微生物群落的复杂性进行了探索,结论表明,生物膜中微生物群落的复杂性比浮游微生物的更明显^[1]。Cox 和 Deshusses 的研究表明悬浮微生物对污染物的降解活性远远大于附着生长的微生物^[3]。这除了与降解菌的利用率有关外,还可能与循环液中微生物种群的复杂性相对较低有关。

5.3 环境对微生物降解能力的影响 微生物的生命活动除了碳源外还需要 N、P 及其他一些微量元素。此外,影响微生物生长的因素还包括温度、pH 值、湿度等。这些主要通过循环液调节。由于生物滴滤池中液体循环具有连续性,因此它能为微生物提供一个比生物滤池更稳定的环境。然而,在实际应用中生物滴滤池的运行环境与在实验室中的理想化环境有很大不同:工业排放有机废气的温度一般高于微生物生长所需的适宜温度;节假日的停工使微生物得不到充足碳源。这些因素都影响到生物滴滤池的推广应用。最近的一些研究开始注意到这些问题,一些研究者模仿工业条件对有机废气进行了有针对性的试验。如 Cox 和 Deshusses 对生物滴滤池遭遇“饥饿”后恢复活性进行了研究,发现在“饥饿”期间保持微生物活性关键在于寻找一种能够诱导关键降解酶的替代碳源^[2]。Zaidar 等研究了嗜热条件下微生物降解甲醇和 α -萜烯并取得了较好的效果^[11]。此外,一些工业排放的有机废气还混有酸性气体(如 H_2S),这会导致一个低 pH 值的环境,调节 pH 值又会增加处理费用。Cox 和 Deshusses 的研究表明,在低 pH 值(pH=4.5)条件下同时处理甲苯和 H_2S ,反而提高了甲苯的去除效率。这说明,在低 pH 值环境中生物滴滤池处理易降解的有机废气是可行的^[13]。

6 结论

鉴于本文对生物滴滤法处理有机废气的总结与分析,建议以后对生物滴滤法的研究可涉及以下几方面:(1)如何在对微生物活性影响较小的情况下有效去除多余生物量;(2)对 BTB 中微生物的种群特性及降解菌的活性进行分析;(3)模拟工业排放的现实环境,分析生物滴滤池的降解性能;(4)如何进一步提高生物滴滤池中微生物的利用率及活性;(5)探索利用表面活性剂等物质提高处理过程的传质速率。

参考文献

- [1] Tresse O. Appl Microbiol Biotechnol, 2002, **59**: 585 ~ 590.
- [2] Cox H H J, Deshusses M A. Sci Technol, 2002, **36** (14): 3069 ~ 3073.
- [3] Cox H H J, Nguyen T T, Deshusses M A. Appl Microbiol Biotechnol, 2000, **54**: 133 ~ 137.
- [4] 孙佩石,黄兵,黄若华,等.化工环保,2002, **22** (4): 195 ~ 198.
- [5] Woertz J R, van Eekert M H A, van Groenestijn J W. Appl Microbiol Biotechnol, 2002, **58**: 690 ~ 694.

- [6] Cox H H J, Deshusses M A. Wat Res, 1999, **33** (10): 2383 ~ 2391.
- [7] 李晓梅. 环境科学与技术, 1998, **3**: 8 ~ 11.
- [8] Moe B Q. Appl Microbiol Biotechnol, 2002, **58**: 684 ~ 689.
- [9] Pedersen A R, Møller S, Molin S, *et al.* Biotechnol Bioeng, 1997, **54**: 131 ~ 141.
- [10] 孙佩石, 黄兵, 黄若华, 等. 中国环境科学, 2002, **22** (1): 28 ~ 31.
- [11] King Z, Farhana L, Fulthorpe R R, *et al.* Environ Sci Technol, 2001, **35** (21): 4347 ~ 4352.
- [12] Weber F J, Hartmans. Biotechnol Bioeng, 1996, **50**: 91 ~ 97.
- [13] Cox H H J, Deshusses M A. Chemical Engineering Journal, 2002, **87**: 101 ~ 110.
- [14] du Plessis C A, Riedel K H J. Appl Microbiol Biotechnol, 2001, **55**: 122 ~ 128.