

# 生物净化废气技术的进展\*

张甜甜<sup>1,2</sup> 李建军<sup>2</sup> 岑英华<sup>2</sup> 孙国萍<sup>2\*\*</sup>

(广东工业大学环境科学与工程学院 广州 510090)

(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)

**摘要** 生物技术以其能在常温常压下将污染物降解为无毒无害的简单物质、无二次污染、运行费用低等优点,目前已应用于许多废气处理,并已经形成了一套关于可生化气体的净化原理和工业应用经验的重要体系。文中介绍了生物技术处理污水处理厂、养殖场排放的恶臭气体、工厂排放的硫化物的发展,并分析了解决生物膜堵塞的途径,以及分子生物学在废气生物处理中的应用研究,提出生物净化废气技术的发展方向,期待该技术在国内能得到更广泛的应用。

**关键词** 生物净化技术 废气 生物滤池

中图分类号:X512 文献标识码:A 文章编号:0253-2654(2007)03-0587-04

## Recent Developments in Biological Waste Gas Purification\*

ZHANG Tian-Tian<sup>1,2</sup> LI Jian-Jun<sup>2</sup> CEN Ying-Hua<sup>2</sup> SUN Guo-Ping<sup>2\*\*</sup>

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

(Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070)

**Abstract** Biological treatment provides an cost effective and environmentally friendly alternative for many waste gas emissions. Biological waste air treatment is achieved at ambient temperatures, it does not generate secondary pollutants, such as nitrogen oxides, it has become in many instances the method of choice for the control of low concentrations of odors, volatile organic compounds, or hazardous air pollutants in large air streams. A significant body of knowledge and experience has been generated on biological waste gas purification. Examples of waste gas treatment are presented in this paper, such as at municipal wastewater treatment plants, emission from live stock industries, sulfur emissions from industries. This paper discusses the problem of how to prevent biomass clogging and introduces the application of molecular biotechnology in biological treatment. The development trend of the Biological treatment are discussed. We hope the biological treatments can gain widely application in China.

**Key words** Biological treatments, Waste Air pollutants, Biofiltration

## 1 生物废气净化技术的发展

上世纪 80~90 年代,是使用生物法处理废气技术的快速发展时代,荷兰和德国成为首批大规模应用生物技术处理废气的国家。近几年,生物技术也越来越广泛地应用于各种废气处理。据估计<sup>[1]</sup>在欧洲目前已有超过 7500 座生物净化气体装置在应用,其中有一半用于污水处理及堆肥工厂产生的臭气,且已形成了一套关于可生化气体的净化原理和工程应用经验的重要体系,并仍然在不断的改进提高。

生物净化技术避免了传统物化处理技术的缺陷<sup>[1]</sup>,如高能耗(焚烧法),购买和处置费用较高(化学法,消耗化学试

剂或活性炭再生)并且需要专门的安全运行程序管理(如化学吸收),属于清洁型的治理方法,成为废气治理特别是可生化废气治理的前沿和热点。因此,文中着重介绍了可生化气体处理的最新发展和应用实例以及分子生物学在废气处理中的应用,希望能为该技术在国内的推广应用提供参考。

## 2 污水处理厂排放的废气处理

由于水处理当中的构筑物通常采用全密封或通风装置来减少污水处理过程中产生的臭气逸漏,由通风装置收集出来的气体经过处理才能排放。

\* 广州市科技项目(No.2004Z3-E0471)

广东省科技攻关项目(No.2005A30401002)

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

收稿日期:2006-06-20,修回日期:2006-09-04

2000年,据荷兰污水处理厂中使用的气体净化装置统计显示,大约80%~90%的污水处理厂采用了气体净化装置,其中78%采用生物法、11%化学洗涤、2%活性炭吸附、9%好氧通风洗涤。4种类型的生物滤池填料选择上所占的比例是:多孔火山岩38%、椰子果壳纤维31%、堆肥30%、合成填料1%。对于新建的废水处理厂几乎不建化学洗涤装置。经过实际运行得出的结论是:多孔火山岩和合成填料运行过程的稳定性较好。前者作为滤料的滤池性能更佳。合成填料由于其重量轻、体积小、有弹性等优点,在一些国家已得到成功应用<sup>[2]</sup>,将成为未来更理想的填料。

### 3 养殖场排放的废气处理

在欧洲很多国家,养猪场释放的臭气浓度排放标准要远远高于其它同类动物养殖场的标准。此外,由于此类气体气量较大,浓度很低,气体难达到长期稳定处理。传统的生物法(滤池、洗涤器)已用于此类气体处理,但在费用上并不经济。而使用滴滤池处理该种气体更为有效,目前已有养猪场(容量500头)臭气处理的大规模应用实例。其中犹以德国和荷兰的应用居多。Sperka<sup>[3]</sup>针对此种气体的排放特点,设计了如下运行参数:气体流量46800m<sup>3</sup>/h,空床停留时间1.4s,循环液pH值7.0~7.7,压降<100Pa。氨的去除效果:进气浓度 $1.0 \times 10^{-6}$ mol/L,出气浓度 $0.3 \times 10^{-6}$ mol/L,去除率71%。臭气的去除效果:进气浓度1206 OUE/m<sup>3</sup>(OUE/m<sup>3</sup>单位体积臭气浓度单位,测定方法依据欧洲标准EN13725),出气浓度232 OUE/m<sup>3</sup>,去除率81%。决定此类气体处理技术的关键在于处理费用,而空床停留时间与处理费用成正比关系,即空床停留时间短则处理单位体积气体费用低,反之则高。

### 4 工厂中排放的硫化物的处理

#### 4.1 工厂废气中H<sub>2</sub>S的去除

沼气、天然气、合成气和工厂加工过程尾气,大部分都含有H<sub>2</sub>S气体,在大规模的硫磺生产厂(生产能力>15t/d),采用“胺吸收—吸收液再加工”工艺处理生产过程中排放的H<sub>2</sub>S并回收副产物,对于小流量的气体处理,可依据气体的氧化还原特性,建立还原态气体与铁离子螯合物反应的体系。在氧化还原体系中,生物洗涤器作为首选反应器。

据报道,Kraakman<sup>[4]</sup>在处理菜油加工厂排放的高浓度的H<sub>2</sub>S气体(进口H<sub>2</sub>S浓度为 $8.9 \times 10^{-5}$ mol/L)时,通过使用自动控制系统控制反应器循环水pH值以及流量,使H<sub>2</sub>S去除率达98%以上。该法对工业污水厌氧处理车间产生的臭气同样有效,该学者针对某一酿酒厂厌氧废水车间产生的臭气,采用了包含2层的生物洗涤器,首层作用主要是对H<sub>2</sub>S的去除,其中自养菌Thiobacillus为优势菌群;第2层依靠异养微生物降解其中的有机臭气,无需另投入化学试剂,在气

体流量为1200m<sup>3</sup>/h时取得了令人满意的效果<sup>[5]</sup>。

#### 4.2 烟道气中SO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>的去除

烟道气中SO<sub>x</sub>气体的去除可通过化学洗涤法,即使用经稀释的一定浓度的苏打水或石灰水将其洗脱去除。此方法存在缺陷,即昂贵的化学药剂费及反应过程中产生的硫酸盐类副产物更难于处理<sup>[6]</sup>,而使用生物法却能克服其缺陷。某一生产能力为600MW的发电厂内安装了一个中试装置,该装置由一个6m高的吸收塔和一个10m高的厌氧循环生物反应器组成,处理烟气量6000m<sup>3</sup>/h,控制厌氧循环反应器内的温度为50℃,以乙醇作为电子供体,进口气体由外部压缩机提供动力在吸收器内进行部分循环达到气体充分混合,启动期6个星期,好氧反应器最初仅仅产硫酸盐,随着硫化物负荷的增加,则主要产物为单质硫,SO<sub>2</sub>的进气质量负荷为6kg/h时经过处理后,SO<sub>x</sub>的去除效率达98%<sup>[7]</sup>。通常在大规模的应用中H<sub>2</sub>作为首选的电子供体,而在小规模的应用中则可利用甲醇和乙醇作为电子供体(原因是在小规模的应用中制取H<sub>2</sub>是相对比较昂贵的)<sup>[6]</sup>。

Cetinkaya等人<sup>[6]</sup>进行生物洗涤塔从烟道气中去除NO<sub>x</sub>的研究,由于烟气中95%的NO<sub>x</sub>的成分是水溶性较差的NO,该学者在吸收塔中使用Fe(II)EDTA试剂与NO进行反应,生成Fe(II)<sup>[EDTA]</sup>NO<sub>2</sub>(亚硝酰化合物),洗涤液中已吸收的NO<sub>2</sub>和亚硝酰化合物随后被转移到厌氧生物反应器中完成反硝化反应,所有的含氮化合物,经由电子供体(如乙醇)提供电子被转化为四氧化二氮,液体中的Fe(II)EDTA又可在吸收塔里重覆循环使用,NO<sub>x</sub>去除率超过80%。同时,对现有的湿石灰加工车间进行改进后,可得到2个生物洗涤池达到同时去除SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的目的<sup>[6]</sup>。有研究报导处理高浓度的废气时其运行费用较为经济,其成本可在2年内收回<sup>[7]</sup>。

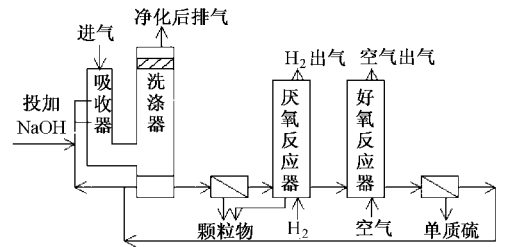


图1 生物洗涤法去除烟道气中SO<sub>x</sub>的工艺流程图<sup>[7]</sup>

#### 4.3 工厂产生的CS<sub>2</sub>的去除

目前已有关于生物反应器处理气体中CS<sub>2</sub>的报道,Kraakman等人<sup>[5]</sup>将其应用于处理海绵加工厂含CS<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S气体,反应器使用由耐酸材料制成的合成填料,填料上附着的细菌将CS<sub>2</sub>或CS<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的混合物氧化成为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。启动期接种嗜酸菌并在pH小于1的环境中驯化。在气体量为50000m<sup>3</sup>/h,其中CS<sub>2</sub>平均含量 $1.3 \times 10^{-5}$ mol/L,CS<sub>2</sub>平均含量为 $1.3 \times 10^{-5}$ mol/L,去除率为前者90%后

者 95%。目前已对该工艺的核心部分开展了研究,大规模工业应用已经扩展到其他排放  $\text{CS}_2$  气体的工厂<sup>[5]</sup>。

## 5 生物膜堵塞的解决途径

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反应器内填料的堵塞,这是影响生物反应器能否长期稳定运行的一个关键因素,如何有效的控制生物量积累而不影响微生物活性是其解决生物膜堵塞的目标,目前解决堵塞的主要途径有<sup>[8]</sup>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。目前最具竞争力的方法是机械动力冲洗法。

新开发的移动床式的生物滤池,通过使用机械动力来去除多余的生物量,此种滤池建成圆柱形的塔状,塔内填充塑料小球,这些小球被连续的从塔底部移出,在塔外进行机械清洗后返回塔顶再次使用。目前,此类型的生物滴滤池在联合处理“水-气”方面已有工业化应用。另有一关于使用带有自动清洁装置的旋转式生物转盘处理废气的报道,所有转盘在同一水平被垂直固定安装在旋转轴上,其 40%~60% 部分浸入水中,在旋转过程中,转盘表面上的生物膜从气相段吸收氧气,从液相段吸收有机物质,旋转能达到较好的气水混合效果,并保持了一定的生物量。为了达到最佳的处理效果,气体沿着盘片切向流动(见图 2),对此法 Rudolf<sup>[9]</sup>提出见解:由中心轴导入的气体使用中心轴作为生物膜的载体而不是盘片,Cai 等<sup>[10]</sup>以旋转盘的支撑空轴充当生物膜载体,进行了中试研究以论证其设想并得到了有前景的结论。同时更多的理论和实验工作还在研究当中。

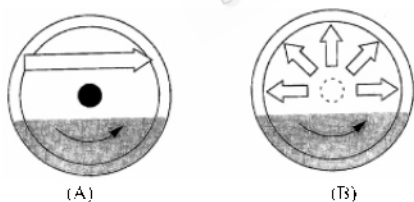


图 2 生物转盘表面的气体流径<sup>[9]</sup>

(A) 切向进入的气体流径 (B) 由中空轴向盘表面呈辐射状的气体流径

## 6 分子生物学的方法在废气处理中的应用

在生物过滤塔中,微生物群落结构会随运行条件和塔内微环境的改变而衍变,表现出不同的代谢特性。微生物的代谢功能是影响臭气污染物去除过程和过滤塔运行性能的关键因素,所以了解微生物群落结构与代谢功能对于提高生物反应器运行性能具有重要意义。

席劲琰和胡洪营等人<sup>[11]</sup>使用 Biolog 方法在 160d 的运行过程中研究了处理甲苯气体的木屑生物过滤塔和活性炭生物过滤塔中微生物群落的代谢特性。用主成分分析结果表

明运行第 44d、57d、73d 的过滤塔上、下层以及第 103d 的过滤塔上层中的微生物群落代谢特征均较为接近,这说明过滤塔长期采用甲苯作为单一碳源,以甲苯降解微生物为主的微生物群落结构和代谢功能未发生明显变化。第 103d 后在 2 套过滤塔下层(进气端)填料中的微生物群落首先发生了较明显的变化,随后第 160d,2 套过滤塔上下层填料中的微生物代谢特征与 44d~73d 的测定结果相比均发生了改变,得出结论:微生物群落代谢特征的长期变化可能与过滤塔中生物量的积累过程有关。Grove<sup>[12]</sup>用 Biolog ECO 平板研究了处理正己烷气体生物过滤塔中的微生物群落,发现微生物群落代谢特征在运行 51d 后发生了明显变化。目前,关于过滤塔中微生物群落代谢特征变化的机理还不清楚,需要配合其它分子生物学方法对微生物群落结构做进一步深入研究。

陈桐生<sup>[13]</sup>等人通过扩增细菌 16S rRNA 基因的 V3 可变区,结合应用变性梯度凝胶电泳(DGGE)技术分析除臭生物滤池的生物种群的结构变化,从 DGGE 图谱上可以看到,生物滤池在不同的 pH 条件下运作时,微生物的多样性及其丰度存在较大差别,酸性条件下的条带数量明显少于中性条件下的条带数量,同时上、中、下层滤池样品也表现出不同的空间多样性,优势菌群丰度存在较大变化。说明了强酸性对微生物具有较高的选择作用,与中性条件相比微生物种群多样性相对较低。

## 7 展望

生物净化技术作为处理废气的清洁型生物方法值得大力提倡,但目前该技术研究应用大多为含氮、硫的无机气体,对有机气体的实际应用较少报道,反应器处理气体的时间过长,导致反应器占地面积或运行费用增高,微生物在环境中的真实状态缺乏了解。建议以后在目前的理论方法和实际工艺应用的基础上加强对大风量低浓度的恶臭气体的应用研究,扩大其应用范围,通过优化反应条件,尽可能缩短气体在反应器中的停留时间;以目前的群落结构分析为基础,今后进一步对功能基因为基础的群落结构进行分析,研究清楚微生物在环境中的真实状态,有助于提高生物反应器的运行性能。

## 参考文献

- [1] Leson G, Winer A M. Air Waste Manage. 1991 41(8):1045~1054.
- [2] Shareefdeen Z, Singh A. Biotechnology for Odor and Air Pollution Control. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. pp. 327~353.
- [3] Sperka K, Dussing G. VDI-berichte, 2003 1777(10):183~189.
- [4] Kennes C, Veiga M C. Bioreactors for Waste Gas Treatment, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. pp. 269~284.
- [5] Shareefdeen Z, Singh A. Biotechnology for Odor and Air Pollution Control. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. pp. 355~375.

- [ 6 ] Cetinkaya B , Sahlin R K , Abma W R *et al.* Hydrocarb. Process , 2000 , **79**( 7 ) : 55 ~ 62.
- [ 7 ] Lens P. N. L. , Hulshoff Pol L. Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution. London : IWA Publishers , 2000. pp. 112 ~ 125.
- [ 8 ] 李云路 , 李建军 , 孙国萍. 微生物学通报 2005 , **32**( 2 ) : 119 ~ 123.
- [ 9 ] Kennes C , Veiga M. C. Bioreactors for Waste Gas Treatment. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers , 2001. pp. 201 ~ 215.
- [ 10 ] Gai S , Kruger K , Kanne L. Chemic Engineer Technique 2001 , **73**( 3 ) : 171 ~ 182.
- [ 11 ] 席劲瑛 , 胡洪营 , 姜 健. 等. 环境科学 2005 , **26**( 4 ) : 165 ~ 170.
- [ 12 ] Grove J A , Kautola H , Javadpour S *et al.* Biochemical Engineering Journal , 2004 , **18**( 2 ) : 111 ~ 114.
- [ 13 ] 陈桐生 , 李建军 , 岑英华 , 等. 微生物学报 , 2005 , **5**( 3 ) : 446 ~ 450.