

文章编号:1671-6833(2017)04-0012-05

基于包埋功能微生物的生物滤塔净化甲苯废气研究

朱亚中, 李顺义, 骆翼梦, 马宏业, 王 岩

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以自制包埋有恶臭假单胞杆菌的缓释复合滤料(CPW)为填料,采用生物过滤法净化甲苯废气.分析了进气载荷和停留时间对降解能力的影响,验证了滤塔停歇期和重新启动后对微生物的变化和系统净化效率的影响.结果表明,包埋功能菌剂的复合填料,无需挂膜,微生物数量多、活性强,对甲苯有较强的降解能力,在适宜的气体停留时间 74.2 s,去除率为 97.3%,进气载荷为 22.11 g/(m³·h)时,最大去除负荷为 16.97 g/(m³·h).装置在停歇 3、7、30 d 后,系统净化能力恢复稳定至 80%,所需的时间分别为 5、21 和 45 h.停歇周期对生物滤塔恢复及填料微生物影响较大,停歇 30 d 恢复运行后的细菌数量要明显高于恢复前,且下层细菌数量最多.

关键词:生物滤塔;甲苯;停歇;生物降解

中图分类号:X511 **文献标志码:**A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.01.010

0 引言

在工业生产中会产生大量的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs),对生态、环境和人体健康造成巨大危害.甲苯是 VOCs 中常见的污染物之一,炼油、石化、染料、造纸及印刷工业是其主要来源^[1].生物法是目前处理可生化气体最常用的技术之一,尤其对那些低浓度、大气量的可生物降解物质.与传统的物化方法相比,具有低成本、低能耗、低运行维护以及处理高效和无二次污染等优点^[2].生物过滤工艺是生物法处理废气的常用处理方法^[3].

填料和微生物是影响生物滤塔性能的重要因素^[3].有机填料如堆肥、木屑等,运行一段时间后会 出现压实、破碎等情况,导致压降升高,气流分布不均,去除效率下降;同时填料易腐解,一般需 1~3 a 更换一次,给工业应用带来极大不便.无机填料如珍珠岩、火山岩等具有寿命长、性质稳定等优点,但是其本身不含有微生物,还需额外补充营养物质^[4-5].复合填料具有机械强度高、pH 缓冲性能好,本身含有营养物质等特点,是当前研究的热点.

基于以上研究背景,本研究以自主研发的功

能复合填料为滤料,以筛选出的恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida* BRJC₁)为菌源,采用包埋固定化技术将菌剂负载至填料中,采用生物过滤法净化甲苯废气.同时为验证滤塔停运及重新启动对微生物及净化效率的影响,在不同的停歇周期,对重新运行后系统的净化恢复性能进行了研究,并对滤塔不同层的微生物数量变化进行了初步分析,为进一步的工业化应用提供理论和技术指导.

1 材料与方法

1.1 填料和微生物接种

生物滤塔所选用填料为自制缓释复合填料^[6],其物理特性如表 1 所示^[7].传统的生物滤塔一般采用活性污泥直接挂膜,但由于活性污泥中生物群落复杂,导致驯化周期长,净化效率低,装置启动慢.因此,试验采用筛选的 *Pseudomonas putida* BRJC₁ 为菌源,采用包埋固定化技术,负载至填料内部,填料内部的菌剂数量多、活性高,运行过程中无需微生物驯化和挂膜阶段,装置净化效率高.

1.2 生物滤塔装置

生物滤塔是由有机玻璃柱制作,内径为 105 mm.生物滤塔填料分为 3 层,各填料层厚度为 300 mm,

收稿日期:2016-11-25;修订日期:2016-12-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1304216);教育部博士点新教师基金资助项目(20124101120015);河南省教育厅重点项目(13A610689)

通信作者:李顺义(1976—),男,河南洛阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事大气污染控制方面的研究,E-mail:lsy76@zzu.edu.cn.

填料层的间隙为 200 mm,床层总体积为 8.24 L. 生物滤塔系统的示意图如图 1 所示. 装置采用逆流模式操作,甲苯废气从生物滤塔底部进入,通过 3 层填料得到净化,从生物滤塔顶部排出.

表 1 填料的物理性质
Tab.1 Physical properties of materials

粒径/ mm	堆积密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙率/ %	持水能力/ %
$\phi 12 \times 20$	471.0 ± 0.8	3.91 ± 0.20	38 ~ 41	49 ± 1.3

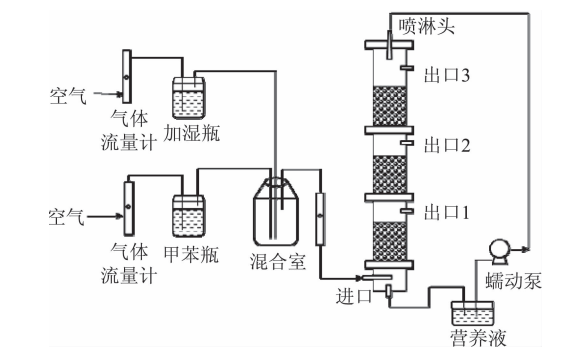


图 1 生物滤塔系统示意图
Fig.1 Diagram of the biofilter system

1 L 营养液以 1.2 L/h 的速度由蠕动泵从上定期进行喷淋,每天喷淋 30 min,前期研究表明,此喷淋密度和频度可以使生物滤塔保持良好的水分和养分. 营养液每 5 d 更换一次,试验在室温 20 ~ 25 ℃ 下进行. 营养液成分由常量元素和微量元素组成,具体见表 2. 每天测定进气口和出气口废气中甲苯的浓度.

表 2 营养液组成
Tab.2 Composition of the nutrient solution

常量元素	浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	微量元素	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_2HPO_4	0.11	FeCl_3	0.25
KH_2PO_4	0.04	MnSO_4	0.03
NH_4Cl	0.54	ZnSO_4	0.04
MgSO_4	0.067	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.03
CaCl_2	0.036	—	—

不同条件下的生物滤塔性能,用气体停留时间 $EBRT$ 、去除率 RE 、进气载荷 ILR 和去除负荷 EC 来分析,各参数定义如下:

$$EBRT = \frac{V}{Q}; \tag{1}$$

$$RE = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}}; \tag{2}$$

$$ILR = \frac{Q C_{in}}{V_1}; \tag{3}$$

$$EC = \frac{Q(C_{in} - C_{out})}{V}, \tag{4}$$

式中: Q 是总气体流量; V 是空塔体积; C_{in} 是进口浓度; C_{out} 是出口浓度.

1.3 分析方法

甲苯浓度采用气相色谱仪 (GC1120, 上海舜宇恒平), FID 检测器, 毛细柱 (FFAP, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 氮气作为载气, 进行测定.

微生物计数方法: 从生物滤塔中取 1 g 的湿填料, 采用稀释梯度法进行测定.

1.4 实验设置

1.4.1 不同运行条件下生物滤塔性能试验

试验运行控制见表 3, 生物滤塔运行分为阶段 I、阶段 II 和阶段 III, 各阶段气体流量分别为 0.1、0.2、0.4 m³/h. 在不同阶段, 使进气浓度从 100 mg/m³ 逐渐提高浓度. 在每个阶段同一浓度保持 7 d, 使生物滤塔系统达到稳定状态.

表 3 生物滤塔运行阶段设置
Tab.3 Operating conditions of the biofilter

运行阶段	运行天数/d	进气流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	$EBRT/\text{s}$	进气浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$ILR/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1})$
I	1 ~ 42	0.1	148.3	107 ~ 1321	1.30 ~ 16.04
II	43 ~ 84	0.2	74.2	104 ~ 1271	2.53 ~ 30.84
III	85 ~ 126	0.4	49.4	104 ~ 1188	5.07 ~ 57.65

1.4.2 停歇恢复运行试验

试验是在气体停留时间 74.2 s, 进气浓度为 700 mg/m³ 左右条件下进行的. 停歇期间停止对生物滤塔进气, 营养液正常喷淋. 停歇 3、7 和 30 d 后, 滤塔重新启动, 测定进出口甲苯浓度, 考察滤塔恢复至正常稳定状态的能力.

2 结果与讨论

2.1 生物滤塔运行性能

2.1.1 进气浓度对降解性能的影响

图 2 为生物滤塔长期运行中甲苯进、出口浓度以及去除率随时间的变化示意图.

在阶段 I, $EBRT$ 为 148.3 s 时, 在较低的进气浓度时, 生物滤塔的出口浓度低于 GB16297—1996《大气污染物综合排放标准》规定的 60 mg/m³, 可以达标排放. 在阶段 II, $EBRT$ 为 74.2 s 时, 在较低的进气浓度时, 出口浓度依然很低. 当进口浓度达到 900 mg/m³ 左右时, 出口浓度明显变大, 去除率下降至 76.8%. 在阶段 III, $EBRT$ 为 49.4 s 时, 甲苯出口浓度几乎是随着进口浓度的增加而

增加,浓度最高时的去除率只有 36.7%.

结果表明,在低进气浓度时,进气载荷未超过微生物的净化能力,气体停留时间对系统能力影响不大.而随着甲苯进气浓度的增加,停留时间改变对系统性能影响较大.随着停留时间的降低,系统性能急剧下降.

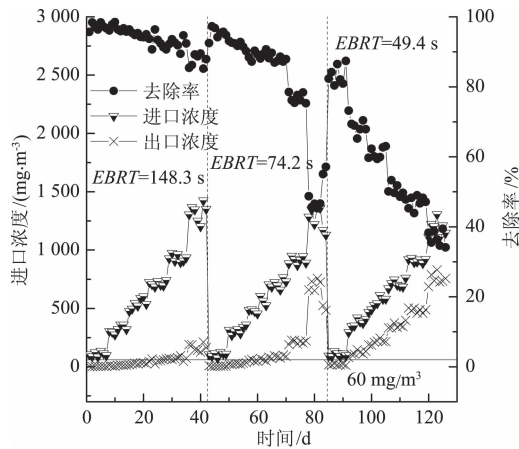


图2 生物滤塔甲苯进、出口浓度和去除率随时间变化
Fig.2 The variation of the inlet and outlet toluene concentrations and RE of the biofilter as a function of time

2.1.2 气体停留时间对净化性能的影响

在 148.3、74.2、49.4 s 不同气体停留时间下,甲苯进气载荷对去除率和去除负荷的影响分别如图 3 所示.

在气体停留时间为 148.3 s 情况下,在进气

载荷比较低的时候,去除负荷趋近于 100% 去除线.随着进气载荷的继续增加,去除负荷也不断增加,去除率稍有下降.

在气体停留时间 74.2 s 时,进气负荷增加到 17.22 g/(m³·h)之前,去除负荷持续线性增加,去除率基本保持稳定.当进气负荷为 22.11 g/(m³·h)时,去除负荷达到最大 16.97 g/(m³·h).当进气负荷超过 22.11 g/(m³·h)时,去除率开始下降,去除负荷与之前相比增加的很缓慢.另外,基质抑制也是去除率和去除负荷下降的一个原因.在气体停留时间为 49.4 s 时,去除负荷偏离 100% 去除线现象更加明显.随着进气载荷的逐渐增大,去除负荷逐渐稳定在 20.75 g/(m³·h)左右,此时的去除率仅为 46.9%.以上实验结果和 Rene 等^[8]、Dorado 等^[9]和 Gutierrez 等^[10]的研究一致.

结果表明,最佳的气体停留时间为 74.2 s,进气浓度低于 900 mg/m³ 时,去除率在 88% 以上.进气负荷为 22.11 g/(m³·h)时,达到最大去除能力为 16.97 g/(m³·h).Zamir 等^[1]研究了堆肥和火山岩混合填料生物过滤法去除甲苯废气,最大去除率为 92%, EC_{max} 为 1.9 g/(m³·h),远低于本试验研究. Gallastegui 等^[11]研究了生物过滤塔处理甲苯和对二甲苯,甲苯的 EC_{max} 为 40.3 g/(m³·h),其较好的性能是由于其气体停留时间较长,此外对二甲苯的存在可能会促进甲苯的降解.

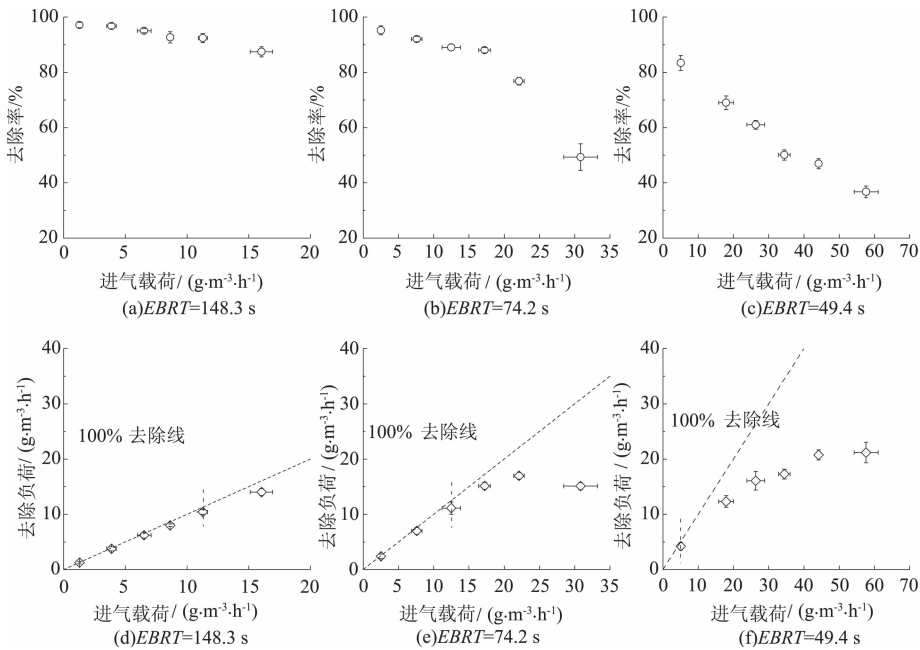


图3 不同气体停留时间下甲苯进气载荷对去除率和去除负荷的影响
Fig.3 Effect of toluene ILR on RE and EC of biofilter at various EBRT

2.2 生物滤塔停歇恢复

在生物滤塔停歇恢复试验中,气体停留时间为 74.2 s,进气浓度维持在 700 mg/m³ 左右.测定不同停歇时间滤塔恢复运行后的进、出口浓度变化.图 4 中 3 条曲线分别为停歇 3、7 和 30 d 后,恢复运行后去除率的变化.

随着停歇时间的延长,系统启动后,起始净化效率有较大差异.停歇 3 d 重新启动后,净化效率在 70% 左右,同时在恢复运行后的第 5 h,去除率可达 82.1%.任爱玲等^[12]研究了停歇 3 d 后的生物滤塔恢复至 80% 以上所需时间为 11 h,因此,本实验的生物滤塔恢复性能较优.停歇 7 d 后,在第 21 h,去除率达到 80.6%.当停歇 30 d 时,起始净化效率只有 24% 左右,净化效率提高缓慢,滤塔中微生物所需适应时间变长.随后去除率快速增加,在恢复运行后的第 45 h,去除率达到 86.5%.

由此得出,停歇周期对系统净化效率有较大影响.停歇时间越短,起始净化效率越高,同时能较快恢复至稳定运行.

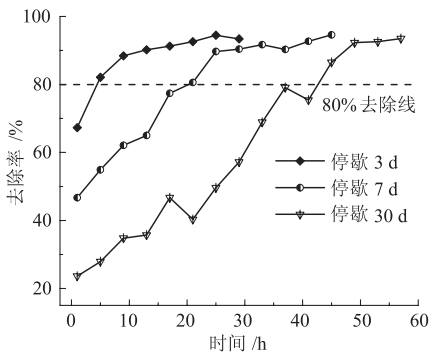


图 4 不同停歇时间恢复运行后去除率变化
Fig.4 Variations of RE after recoveries from different shut-down periods as a function of time

2.3 塔内微生物变化

生物滤塔填料在生产中,采用包埋固定化技术添加了单一菌源(恶臭假单胞菌).但长期运行后,在填料上发现了另一种菌,经镜检为球状细菌,菌落呈圆形,淡黄色,边缘光滑,表面湿润,但该菌数量要远低于 BRJC₁,因此 BRJC₁ 仍然为优势菌种.

停歇 30 d 后,系统的初始净化效率很低,说明塔内微生物所受影响较大,因此研究停歇期 30 d 和系统恢复运行稳定后填料的菌源的数量及分布变化,来考察长时间停歇对生物滤塔内部微生物的影响.如表 4 所示.

表 4 停歇 30 d 恢复前后微生物数量变化

Tab.4 Variations of the microorganism before and after recovery from a shut-down period of 30 d

填料层	恶臭假单胞菌/ (CFU · g ⁻¹)		球菌/ (CFU · g ⁻¹)	
	停歇期	稳定运行	停歇期	稳定运行
上层	1.5 × 10 ³	3.0 × 10 ⁴	6.5 × 10 ³	8.4 × 10 ⁴
中层	2.0 × 10 ³	5.5 × 10 ⁵	2.2 × 10 ³	6.3 × 10 ³
下层	3.3 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁶	2.0 × 10 ³	4.5 × 10 ³

由表 4 可以看出,该球菌可以耐受甲苯废气,但微生物数量远低于 BRJC₁,因此 BRJC₁ 为滤塔系统内优势菌落.球菌在稳定运行后的数量只是有了稍微的增加,变化不大.处于停歇期的 BRJC₁,上层和中层数量相差不大,下层数量要高于其余两层.稳定运行后恶臭假单胞菌数量变化明显.中层和下层恶臭假单胞菌数量比恢复前增加了两个数量级,且恢复后下层恶臭假单胞菌数量依然要高于其它两层.

在停歇期甲苯停止供应,导致以甲苯为碳源的 BRJC₁ 没有了营养来源,数量减少.此外在停歇期,塔内氧气含量减少,不适宜 BRJC₁ 生长和繁殖.滤塔恢复运行后,碳源丰富,氧气浓度较高,有利于其生长.由于甲苯废气是从下而上供应的,而且营养液从上而下供应,营养液在下层富集较多,所以下层微生物数量要高于其他两层.

3 结论

笔者研究表明填充复合功能填料的生物滤塔处理甲苯废气是可行的,该生物滤塔能够有效处理甲苯废气.最佳停留时间为 74.2 s,进口浓度低于 900 mg/m³,去除率高于 88%,出口浓度低于 100 mg/m³.进气负荷增加到 22.11 g/(m³ · h)之前,去除负荷线性增加,最大去除负荷为 16.97 g/(m³ · h).

停歇时间对生物滤塔性能影响较大,生物滤塔停歇 3、7、30 d 之后,恢复运行后起始净化效率变化较大,同时恢复至净化效率稳定在 80% 以上所用的时间也有较大差异.气体和喷淋液的逆向流动,使底部填料层的营养物质充足,使得顶部填料层的营养物质相对匮乏,并最终使生物滤塔下层微生物数量明显高于其他两层.

参考文献:

[1] ZAMIR S M, HALLADJ R, NASERNEJAD B. Removal of toluene vapors using a fungal biofilter under intermittent loading[J]. Process safety and environ-

- mental protection, 2011, 89(1): 8–14.
- [2] DELHOMÉNIE M C, HEITZ M. Biofiltration of air: A review[J]. Critical reviews in biotechnology, 2005, 25(1/2): 53–72.
- [3] RENE E R, MOHAMMAD B T, VEIGA M C, et al. Biodegradation of btex in a fungal biofilter: Influence of operational parameters, effect of shock-loads and substrate stratification [J]. Bioresource technology, 2012, 116: 204–213.
- [4] ANET B, COURIOL C, LENDORMI T, et al. Characterization and selection of packing materials for biofiltration of rendering odourous emissions[J]. Water, air, & soil pollution, 2013, 224(7): 1–13.
- [5] MOE W M, IRVINE R L. Polyurethane foam medium for biofiltration. I: Characterization [J]. Journal of environmental engineering, 2000, 126(9): 815–825.
- [6] 李顺义. 一种包埋功能微生物缓释复合填料及其制备方法: 201210446960.1[P]. 2012–11–09.
- [7] 李顺义, 朱仁成, 张雅丽, 等. 一种包埋微生物复合填料的制备及性能评价[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 260–265.
- [8] RENE E R, KAR S, KRISHNAN J, et al. Start-up, performance and optimization of a compost biofilter treating gas-phase mixture of benzene and toluene[J]. Bioresource technology, 2015, 190: 529–535.
- [9] DORADO A D, BAEZA J A, LAFUENTE J, et al. Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads-part 1: Experimental performance from inoculation to clogging[J]. Chemical engineering journal, 2012, 209: 661–669.
- [10] GUTIERREZ A O B, ARRIAGA S, ESCOBAR B V A, et al. Performance of innovative pu-foam and natural fiber-based composites for the biofiltration of a mixture of volatile organic compounds by a fungal biofilm [J]. J Hazard Mater, 2012, 201: 202–208.
- [11] GALLASTEGUI G, AVALOS R A, ELIAS A, et al. Performance and macrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material [J]. Bioresource technology, 2011, 102(17): 7657–7665.
- [12] 任爱玲, 赫环环, 郭斌, 等. 生物滴滤塔净化含低浓度苯乙烯废气的研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(7): 1840–1848.

Biodegradation of Toluene in a Biofilter under Low Concentration

ZHU Yazhong, LI Shunyi, LUO Yimeng, MA Hongye, WANG Yan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Self-made biological fillers embedded with *Pseudomonas putida* were used as biofilter packing materials for treating toluene. The effects of inlet loading rate (*ILR*) and empty bed residence time (*EBRT*) were evaluated. Changes in micro-organisms before and after the shut down period and its effect on biofilter performance were investigated. Results indicated that, no need for hanging film, activities of micro-organisms were high, capacity to eliminate toluene was strong. Optimal *EBRT* was 74.2 s, and removal efficiency ranged from 49.3 to 97.3 %; maximum elimination capacity, $16.97 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ was occurred at *ILR* of $22.11 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$. The recovery time needed for achieving constant state, after biofilter shut down for 3 d, 7 d and 30 d, were 5, 21 and 45 h, respectively. Microbial counts after recovery were significantly higher than the 30d shut-down period, and lower layer had the highest microbial population.

Key words: biofilter; toluene; shutdown; biodegradation