

细菌与真菌复合作用处理臭味气体的试验研究

李琳, 刘俊新

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085, E-mail: leel@mail.rcees.ac.cn, jxliu@mail.rcees.ac.cn)

摘要: 针对臭味气体中发臭物质的特性, 开发了一种新型的复合式生物除臭反应器. 该生物反应器由 2 个生物反应区构成, 并分别接种不同的微生物, 细菌和真菌. 利用该复合式生物反应器对臭味气体的处理进行了连续运行的试验研究. 试验废气中主要污染物乙酸、氨、苯乙烯、硫化氢、乙硫醇、乙硫醚的去除率分别达到 97.1%, 96.7%, 96.6%, 92.1%, 78% 和 83%. 研究结果表明, 反应器中的细菌与真菌微生物具有协同作用, 因此该生物反应器能够有效地去除废气中亲水性和疏水性污染物. 并且, 不同性质的发臭物质在 2 个反应区内的去除效果是不相同的.

关键词: 复合式生物反应器; 生物除臭; 臭味气体; 细菌; 真菌

中图分类号: X512 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0022-05

Study on Odors Treatment by the Combination of Bacteria and Fungi

LI Lin, LIU Jun-xin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China, E-mail: leel@mail.rcees.ac.cn and jxliu@mail.rcees.ac.cn)

Abstract: The aim of this study was to establish a novel combined bioreactor for the treatment of odors. The combined bioreactor consists of two zones, one bacteria zone and one fungi zone. An experiment for the odor treatment was carried out, and the removal efficiency of acetic acid, ammonia, styrene, hydrogen sulfide, ethyl mercaptan and diethylsulfide which were main material in this experimental odor were 97.1%, 96.7%, 96.6%, 92.1%, 78% and 83%, respectively. The experimental results clearly showed that bacteria and fungi in the combined bioreactor had a synergistic reaction, therefore, the hydrophilic and hydrophobic compounds can be efficiently removed in this combined bioreactor. The monitor results indicated that the removals of the compounds with varying water solubility were different in the two zones of the bioreactor.

Key words: combined bioreactor; off-gas treatment; odors; bacteria; fungi

臭味气体的生物处理法是利用微生物将臭味气体中的有机污染物降解或转化为无害或低害类物质的过程. 与其它物理化学方法相比, 用生物法处理废气, 具有投资少, 运行费用低, 不产生二次污染等优点. 1976~1991 年荷兰及德国建立了 300 个生物滤池, 50 个生物洗涤塔, 多数处理食品和屠宰业排放的臭气, 硫化氢、氨、挥发性有机酸等恶臭物质被有效去除^[1]. Park 等人采用多孔陶粒作为生物滤池的填料处理硫化氢和氨气, 去除率可以达到 95% 以上^[2]. 污水厂利用生物滴滤池有效地处理了污水处理过程中产生的硫化氢气体和挥发性有机物^[3]. Li 等研究了生物滤池处理硫化氢气体的最佳运行条件和影响因素^[4]. 王东伟等, 用生物滴滤塔处理屠宰废气, 有效地去除了氨和硫化氢^[5]. 郭静等, 采用复合生物反应器同时处理硫化氢和污水, 硫化氢和 COD 的去除率分别为 90% 和 80%^[6].

常规的生物除臭反应器内, 细菌和真菌是 2 种主要的微生物^[7]. 细菌适合于在水中或潮湿的环境中生存. 因此, 对于水溶性好的污染物, 利用细菌进行生物降解, 会得到很好的去除效果. 但是, 对于在

水中溶解度低的物质, 细菌表面的水层将影响传质速率, 导致处理效率降低. 与细菌不同, 真菌可在较干燥的环境中生长, 无需连续喷洒水来维持湿润环境, 这就使得水溶性差的物质能够直接与真菌接触并被降解; 真菌适应的 pH 值为 3~6, 处理酸性臭气或出现酸性积累时, 不需要加碱调整 pH 值. 特别是对于某些有机物, 如疏水性或水溶性差的有机物, 真菌的降解效率高于细菌的降解效率^[8~11].

以往的研究多数涉及利用一种生物反应器处理某一种或一类臭味气体. 本研究采用细菌-真菌复合生物除臭反应器克服了单一生物除臭反应器的缺陷, 利用细菌、真菌的协同作用, 能有效地将臭味气体中的亲水性和疏水性物质同时去除. 并且设备操作简单, 运行成本低, 能耗低.

1 试验装置和方法

1.1 细菌-真菌复合生物除臭反应器

收稿日期: 2003-06-05; 修订日期: 2003-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50178066); 国家 863 青年基金项目(2001 AA649010)

作者简介: 李琳(1966~), 女, 助理研究员, 主要从事挥发性有机物和恶臭物质的生物处理技术与新型反应器的研究.

该生物除臭反应器由细菌区和真菌区构成(图1)。根据细菌和真菌生长特性以及臭味气体中主要污染物的种类分别进行接种和培养。细菌区以降解臭味气体中亲水性的污染物为主,真菌区以降解水溶性差的物质为主。真菌在空气中生成的菌丝向四周分布形成菌丝网,有助于增大气相中污染物与菌类的接触面积,使污染物能够与真菌充分接触,更好地完成传质过程。为了使细菌和真菌能够在2个反应区分别生长,在微生物的驯化阶段,细菌区的pH值控制在6.5,真菌区的pH值为5.5。驯化后,细菌、真菌生长稳定,pH值可分别维持在6.3~7.0(细菌区)和5.0~5.8(真菌区)。另外,2个生物反应区的湿度也不相同,细菌区的湿度大,适于细菌生长;真菌区的湿度小,适于真菌生长。

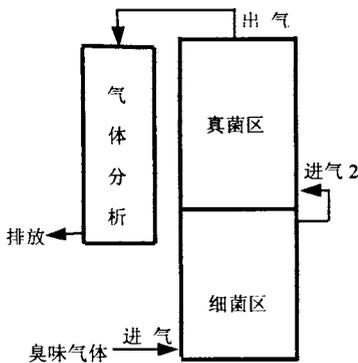


图1 细菌真菌复合生物除臭反应器示意图

Fig.1 The schematic diagram of the combined bioreactor

试验用复合生物除臭反应器是用PVC塑料板制成,总高度为150cm,总体积为375L,设计处理臭味气体量为 $23\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。臭味气体首先进入生物反应器的细菌区内,气体中易溶于水的物质从气相转移进入液相,并被该反应区的微生物吸收降解。同时,气体被预湿。未被降解的水溶性差的污染物进入真菌区,被真菌微生物降解。因此,该复合生物除臭反应器可同时有效地去除气体中的亲水性和疏水性污染物。

1.2 试验用的恶臭气体

试验期间臭味气体来源于实验室进行的污水生物处理、污泥处理等试验装置,以及挥发性有机污染物和恶臭物质生物降解试验散发的臭味气体。该气体中的主要成份及其性质列于表1。其中一些物质的嗅阈值极低,并且,这些物质在水中的溶解性差异很大。

1.3 分析方法

含硫化物:岛津GC-9A(日本)气相色谱分析仪,检测器为火焰光度检测器(FPD)。低级脂肪酸:

岛津GC-9A(日本)气相色谱分析仪,检测器为氢焰离子检测器(FID)。氨:纳氏试剂光度法。苯系物:GC-122(上海)气相色谱分析仪,检测器为氢焰离子检测器(FID)。二氧化碳:HORIBA VIA-510(日本)在线二氧化碳分析仪。相对湿度(RH):WD-35612, OAKTON(德国)温湿度仪。pH值:PHS-3C(上海雷磁)酸度计。气体流量:LML-2型湿式流量计(长春)。

表1 恶臭成分及其性质^[12,13]

Table 1 The composition and characteristics of odors

名称	分子式	嗅阈值/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	水溶性/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
硫化氢	H_2S	0.14	4.12
乙硫醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	0.0007	6.76
乙硫醚	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$		不溶于水
乙酸	CH_3COOH	0.51~2.42	与水混溶
氨	NH_3	32.1	511
苯乙烯	C_8H_8	0.63~105.1	不溶于水

2 结果与讨论

2.1 臭味气体的处理效果

试验中,臭味气体的进气量为 $23\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,乙酸、氨、硫化氢、乙硫醇、乙硫醚以及苯乙烯的平均进气浓度分别为:8.88, 8.93, 0.025, 0.18, 0.081和 $36.69\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,平均去除能力分别为:720.4, 724.5, 2.03, 11.7, 5.62和 $2823\text{ mg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 。图2~图5反映了生物反应器中真菌区、细菌区内几种发臭物质(乙酸、氨、乙硫醇、苯乙烯)的浓度变化。图中的进气为生物除臭反应器的进气,进气2为真菌区的进气,即,细菌区的出气,出气为复合式生物除臭反应器的出气。

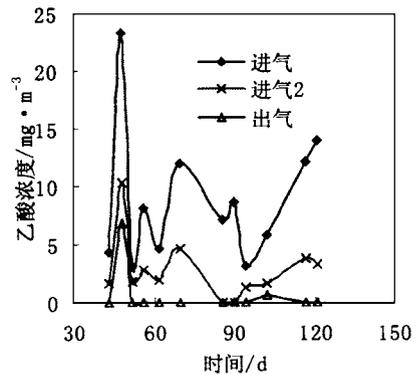


图2 生物反应器内乙酸的浓度变化

Fig.2 The characteristics of the inlet and outlet gas concentrations of acetic acid in the combined bioreactor

由图2~图5所示试验结果可知,对于乙酸和氨等水溶性好的物质,细菌区的去除量远高于真菌区的去除量;而乙硫醇和苯乙烯等水溶性差的物

质,真菌区的去除量大于细菌区的去除量.根据定期的监测结果,反应器的细菌区和真菌区对各污染物的平均去除率列于表 2.

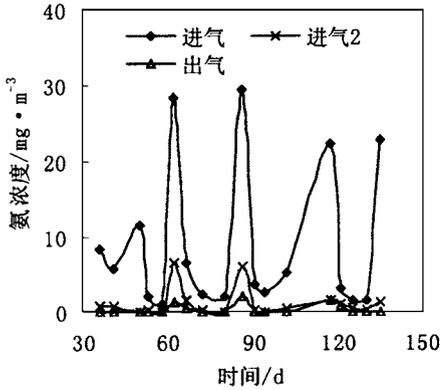


图 3 生物反应器内氨的浓度变化

Fig.3 The characteristics of the inlet and outlet gas concentrations of ammonia in the combined bioreactor

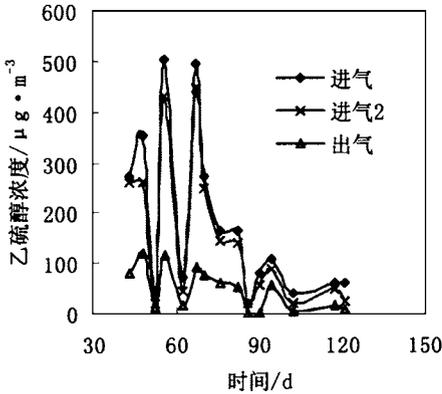


图 4 生物反应器内乙硫醇浓度变化

Fig.4 The characteristics of the inlet and outlet gas concentrations of ethyl mercaptan in the combined bioreactor

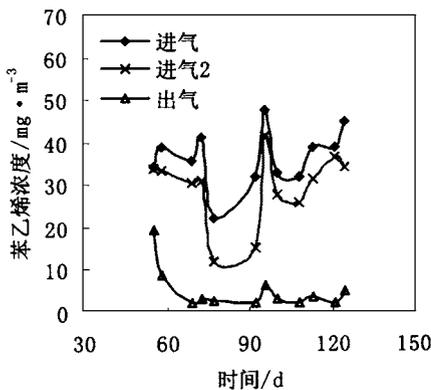


图 5 生物反应器内苯乙烯浓度变化

Fig.5 The characteristics of the inlet and outlet gas concentrations of styrene in the combined bioreactor

从表 2 的分析结果可以看出,氨、硫化氢、乙酸等气体在较短的时间内,平均去除率可以达到 95% 以上,比较容易去除;运行一段时间后,苯乙烯的平均去除率也较高,可以达到 90% 以上.而乙硫醇、乙

硫醇的平均去除率分别 83.0% 和 78%, 相对而言,乙硫醇、乙硫醚比较难去除.

表 2 反应器对臭味气体中发臭物质的平均去除率/%

Table 2 The average removal of odors in the combined bioreactor			
名称	细菌区	真菌区	总计
硫化氢	35.8	60.8	96.6
乙硫醇	26.2	51.8	78.0
乙硫醚	10.8	72.2	83.0
乙酸	91.6	5.5	97.1
氨	88.1	8.6	96.7
苯乙烯	39.1	53.0	92.1

由试验结果可知,这种细菌与真菌复合的生物除臭反应器可以实现同时有效地去除臭味气体中的亲水性和疏水性的物质.对于极易溶于水的氨和乙酸,基本上能够在细菌区内被去除;而水溶性较差的硫化氢、乙硫醇、乙硫醚、苯乙烯则相反,在细菌区内的去除率低于在真菌区内的去除率.由此可见,不同的发臭物质在 2 个反应区内的去除效果是不相同的.

2.2 反应器内 pH 值的变化

通常,细菌适宜的 pH 范围高于真菌.微生物的生命活动,物质代谢与 pH 密切相关,不同的微生物要求不同的 pH.根据细菌和真菌生长的适宜 pH 范围,生物反应器中细菌区内的 pH 维持在 6.3 ~ 7.0,以适于细菌生长;与细菌、放线菌相比,真菌喜欢在偏酸性环境中生长,因此,生物反应器中真菌区内的 pH 保持在 5.0 ~ 5.8,使真菌能够大量繁殖生长,成为主要菌群.试验运行期间反应器内细菌区和真菌区的 pH 值变化情况如图 6 所示.

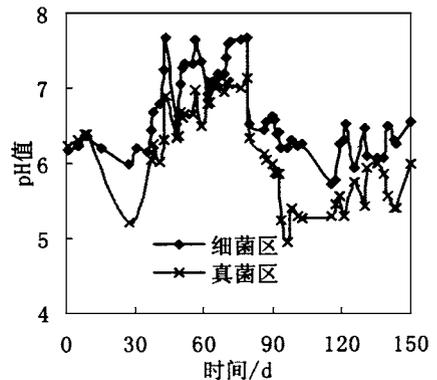


图 6 生物反应器内的 pH 值

Fig.6 Changes of pH in the combined bioreactor

2.3 反应器内相对湿度(RH)和温度控制

湿度的控制对于生物反应器的运行,微生物的生长非常重要.试验中,每 2 个星期往生物反应器内填料上喷淋一次营养液,以维持微生物生长所需的营养和水分.

图 7 是试验运行期间复合式生物反应器内相对湿度的变化情况.细菌区的 RH 高,近于 100%;真菌区内的 RH 低于细菌区,基本保持在 85%以上.试验中还发现,若气体不经过细菌区直接进入真菌区

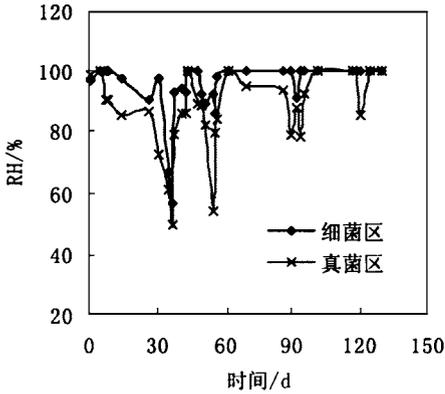


图 7 生物反应器内的相对湿度 (RH)

Fig. 7 Changes of relative humidity (RH) in the combined bioreactor

区时,真菌区需每星期补充一次水分.由此可见,该复合式生物反应器的细菌区具有预湿气体的作用,无需设置单独的预湿设备,真菌区可以在较长时间内保持理想的湿度.这样,减少了生物反应器的喷淋次数,从而减少了设备投资和运行费用.

本试验是在室温下进行的,温度变化范围为 14℃~23℃.图 8 反映了生物反应器在运行期间,细菌区和真菌区温度变化情况.由图 8 可知,2 个反应区的温度随室温而变化,并且真菌区的温度始终略高于细菌区的温度.

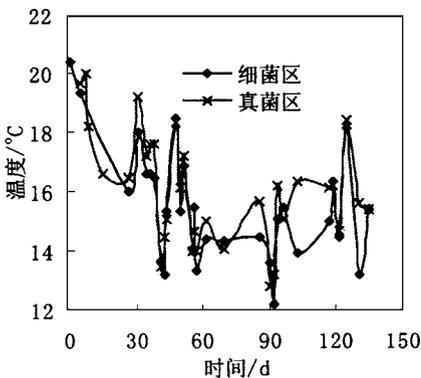


图 8 生物反应器内的温度

Fig. 8 Changes of the temperature in the combined bioreactor

2.4 气体中 CO₂ 浓度的变化

在有氧条件下,生物除臭反应器内的微生物将臭味气体中的有机物降解.硫化物中的硫转化为单质硫或 S₂O₄²⁻;有机物中的碳一部分转化成 CO₂,另一部分被微生物利用^[14].微生物的代谢产物如 H₂O、SO₄²⁻、NO₃⁻ 等,进入水中;CO₂ 则随气体逸出.

因此,反应器内产生 CO₂ 的浓度与微生物的降解活性有密切关联.通过在线监测反应器的进、出气中 CO₂ 浓度变化,可直接地了解臭味气体处理效果的变化情况.图 9 为 HORIBA VIA-510(日本)在线 CO₂ 分析仪测定的试验装置处理主要含苯乙烯、乙酸、乙硫醇等含碳物质时的进气、细菌区出气、真菌区出气中 CO₂ 浓度变化结果.

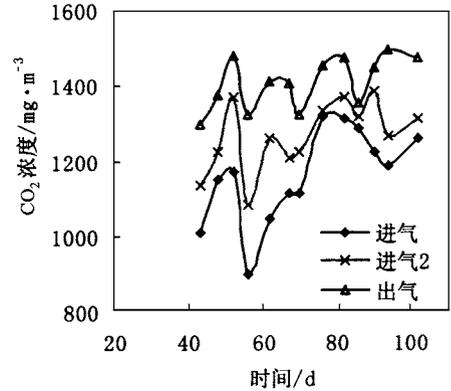


图 9 复合式生物除臭反应器的 CO₂ 浓度

Fig. 9 The concentrations of carbon dioxide in the combined bioreactor

根据检测结果,统计归纳得到进气、细菌区出气、真菌区出气中 CO₂ 的平均浓度分别为 1167 mg·m⁻³、1266 mg·m⁻³、1403 mg·m⁻³.可见,对于处理含苯乙烯、乙酸、乙硫醇等含碳物质时,真菌区产生的 CO₂ 量高于细菌区的产生量.进气中这些物质的浓度高,出气中 CO₂ 的浓度也会随之升高.

3 反应器内优势菌种鉴定

在反应器稳定运行 2 个月后,分别在 2 个反应区取一定量的微生物委托中国科学院微生物研究所进行菌种鉴定.结果发现,在细菌反应区内生长的微生物都是细菌,如枯草芽孢杆菌、金杆菌等(见图 10 和图 11).而真菌反应区内出现了白曲霉菌、青霉菌等真菌微生物(见图 12 和图 13).说明在 2 个生物反应区内,降解发臭物质的微生物的种类是不相同的.

4 结论

试验研究结果表明,细菌-真菌复合式生物除臭反应器中的细菌、真菌具有协同作用,可以有效地将臭气中的多种污染物同时去除.臭味气体中的乙酸、氨、苯乙烯、硫化氢、乙硫醇、乙硫醚等物质的去除率分别达到 97.1%、96.7%、96.6%、92.7%、78%和 83%.并且,不同性质的发臭物质在 2 个反

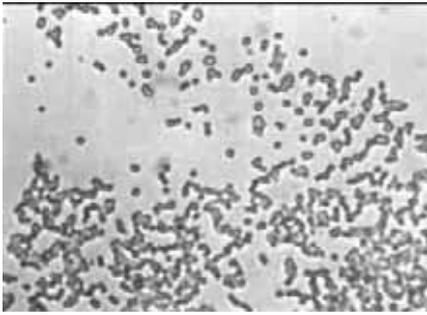


图 10 枯草芽孢杆菌(800倍)

Fig.10 *Bacillus subtilis* (800×)

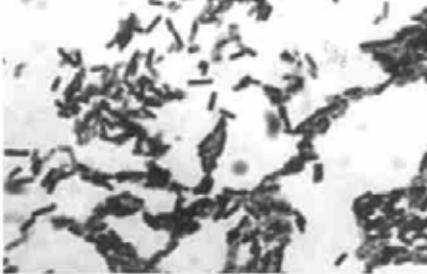


图 11 金杆菌(800倍)

Fig.11 *Aureobacterium flavescens* (800×)

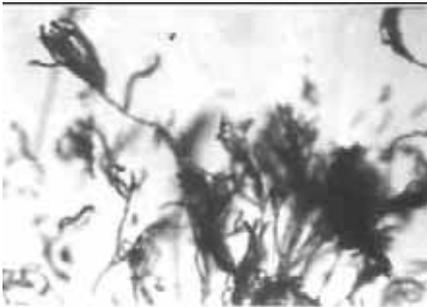


图 12 青霉菌图(800倍)

Fig.12 *Penicillium monoverticillata* (800×)



图 13 白曲霉菌(800倍)

Fig.13 *Aspergillus candidus* (800×)

应区内的去除效果是不相同的。

该生物反应器具有占地面积小、运行操作与维护简单等优点。细菌区在去除易溶于水的污染物的

同时,对难溶于水的污染物具有预湿作用,减少了辅助设备。复合式生物反应器无需循环水,营养液定期喷淋,喷淋次数少,减少能耗。

本技术可用于污水、污泥、生活垃圾等处理过程中产生的臭味气体的处理,也可用于其它排放臭气和挥发性有机废气的工厂企业。

致谢:本文中反应器内菌种鉴定由中国科学院微生物研究所协助完成,谨致衷心感谢。

参考文献:

- [1] van Groenestijn J W, Hesselink P G M. Biotechniques for air pollution control[J]. Biodegradation, 1993, 4: 283 ~ 301.
- [2] Park S J, Nam S I, Choi E S. Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(9): 301 ~ 308.
- [3] Wu L, Loo Y Y, Koo L C C. A pilot study of a biotrickling filter for the treatment of odorous sewage air[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(9): 295 ~ 299.
- [4] Li Hebi, Crittenden, John C, Mihelcic, James R, Hautakangas Hannu. Optimization of biofiltration for odor control: Model development and parameter sensitivity[J]. Water Environment Research, 2002, 74(1): 5 ~ 16.
- [5] 王东伟.生物滴滤塔处理屠宰废气的实验研究[D]. 哈尔滨建筑大学, 1998.
- [6] 郭静,匡颖,王召,杨秀文.复合床生物反应器处理恶臭气体和污水[J]. 中国给水排水, 2001, 17(9): 10 ~ 13.
- [7] Deviny J S, Deshusses M A, Webster T S. Biofiltration for Air Pollution Control[M]. New York, NY: Lewis publishers, 1999. 82.
- [8] Aizpuru Aitor, Malhautier Luc, Roux Jean-Claude, Fanlo Jean-Louis. Biofiltration of a mixture of volatile organic emissions[J]. J. Air & Waste Manage. Assoc., 2001, 51: 1662 ~ 1670.
- [9] van Groenestijn J W, Liu J X. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 5501 ~ 5508.
- [10] Jan Paca, Bohumil Koutsky, Martin Maryska, Martin Halecky. Styrene degradation along the bed height of perlite biofilter[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76: 873 ~ 878.
- [11] 李琳,刘俊新.真菌降解挥发性有机污染物的特性与影响因素[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 3(4): 1 ~ 5.
- [12] 鲁格什科·ЯМ.大气中工业排放有害有机化合物手册[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990. 182, 240, 241.
- [13] Rober Esposito. Genium's handbook of safety, health, and environmental data (for common hazardous substances)[M]. New York, NY: McGraw-Hill Companies, 1999. 16, 183, 1559, 1886, 3217, 3383.
- [14] 周群英,高廷耀.环境工程微生物学(第二版)[M]. 北京:高等教育出版社, 2000. 271 ~ 275.