

真菌过滤塔净化含苯、甲苯废气影响因素的研究

曹晓强, 黄学敏*, 马广大

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 利用 2 段可调温式生物过滤塔, 以真菌为降解菌, 研究了入口污染物浓度 $0.9 \sim 5.0 \text{ g/m}^3$ 条件下, 温度、填料湿度对苯、甲苯废气净化效率的影响. 结果表明, 当塔内温度在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 时, 生物塔净化能力较高; 其中塔内温度 32.8°C 时, 微生物对苯和甲苯的净化能力最高, 在该温度下, 当苯、甲苯入口负荷分别为 673.5 和 $665.0 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, 过滤塔的最大去除负荷分别为 136 和 $150 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. 试验研究了填料湿度对净化能力的影响, 结果表明, 高填料湿度不利于真菌过滤塔对苯和甲苯的净化, 本试验的最佳填料湿度是 45% 左右, 填料湿度在 $40\% \sim 50\%$ 范围内, 过滤塔表现出较高的净化效率. 随着过滤塔的运行, 系统压降由挂膜前的 18 Pa 逐渐上升到后期的 39 Pa , 渗滤液的颜色也逐渐加深, 表明塔内存在生物量积累的问题.

关键词: 生物降解; VOCs; 温度; 填料湿度; 真菌; 苯; 甲苯

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1873-05

Influence Factors of Treating Waste Gas Containing Benzene and Toluene with Fungi-Biofilter

CAO Xiao-qiang, HUANG Xue-min, MA Guang-da

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Used a two-stage bench-scale temperature adjustable biofilter, biological treatment of medium and high concentration waste benzene and toluene vapor was investigated. The inlet vapor concentration (c_i) was $0.9 \sim 5.0 \text{ g/m}^3$. The results show that the biofilter can obtained good performance at $30 \sim 40^\circ\text{C}$, and at 32.8°C for benzene and toluene, the maximum elimination capacity (EC) of $136 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ and $150 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ is obtained at an inlet loading of $673.5 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ and $665.0 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, respectively. High media moisture is adverse to the biofilter performance. The optimum moisture for the biofilter is about 45% and the biofilter can obtain good performance at the moisture ranging from 40% to 50% . With the biofilter operation, pressure drop is increasing from 18 Pa to 39 Pa and leachate is changing from colorless to yellow, and these phenomena show that bioaccumulation is existent.

Key words: biodegradation; VOCs; temperature; media moisture; fungi; benzene; toluene

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类有机化合物的统称,其主要成分为烃类、卤代烃、氮烃、含氧烃、硫烃及低沸点的多环芳香烃等,常温下易挥发.它们对环境危害极大,许多 VOCs 即使浓度较低,依然具有很强的致癌性,并且会对人体的肝、肾和神经中枢产生危害^[1].因此,需要对 VOCs 进行有效控制.现有的 VOCs 控制技术包括催化燃烧、吸附、膜回收法、等离子体技术、光催化氧化法、生物法等^[2].

相对于其它方法,在低浓度 VOCs 处理过程中,生物法具有投资少、能耗小、无二次污染等优点^[3~5].同时,在以往的生物法处理 VOCs 的研究中,真菌被证明是 1 种有效的净化用微生物,当条件合适时,真菌能够在生物塔中大量繁殖并成为主导菌种^[6].与细菌相比,真菌具有更高的污染物分解能力,并且能够适应恶劣的外界环境,如干燥、低 pH 值以及生物塔内的酸积累等.同时,真菌对于疏水性有机污染物具有更强的降解能力^[7~9].

在以往的研究中,生物法净化 VOCs 一般是针对低浓度 VOCs,通常的入口负荷在 $50 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 以下^[3].对于较高浓度的 VOCs 气体,生物法处理研究的不多.许多影响处理效果的外界因素得到了研究,如 pH 值^[10]、无机营养^[11]、填料湿度^[12,13].但是,对外界温度特别是较高温度下生物法净化效果的研究却比较少.究其原因,主要是由于传统的生物塔均无加热装置,塔内温度直接受外界温度影响,因此无法精确控制生物塔内部温度.针对该问题,本研究专门设计了 1 种可调温式的生物反应器,对温度的影响进行考察.

本试验的创新主要是利用可调温式生物过滤塔,采用真菌作为降解用微生物对含苯、甲苯的废气进行净化.本研究的目标有 2 个:①评价生物过滤塔在不同温度下和填料湿度下对中高浓度含苯、甲苯

收稿日期: 2006-10-23; 修订日期: 2006-12-06

作者简介: 曹晓强(1980~),男,博士研究生,主要研究方向为大气污染控制工程与技术, E-mail: xiaoqiangcao@126.com

* 通讯联系人, E-mail: huangxuemin@xauat.edu.cn

废气的净化能力;②获得过滤塔运行过程中最佳的运行温度和填料湿度参数.

1 材料与方法

1.1 真菌培养

试验所需菌种来自污水处理厂二沉池.菌种驯化过程采用苯、甲苯作为唯一碳源;无机营养液组成如下^[14]: NH_4NO_3 1.25 g/L, KH_2PO_4 1 g/L, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g/L, $\text{CuCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.17 mg/L, $\text{CoCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.24 mg/L, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.58 mg/L, $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.01 mg/L, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.24 mg/L, $\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mg/L, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.36 mg/L. 无机营养液 pH 值为 5.5 ± 0.5 . 2 周后,对菌种进行分离、富集和挂膜,使真菌附着于填料之上.

1.2 试验装置

如图 1,本试验所采用的过滤塔为 2 段串联形式.反应器采用有机玻璃制作,内径均为 10 cm.每个反应器都有夹套,通过设定夹套内循环水的温度可以对反应器内部温度进行控制.本试验的反应器可以通过螺栓上下连接成为传统的多层生物塔,也能够以串联形式平行放置,而且可以控制塔内温度,因而较以往的生物反应器更加先进、实用.在反应器内,以质量比 2:1 装填陶粒和柱状活性炭作为填料.填料装填体积为 1.73 L.

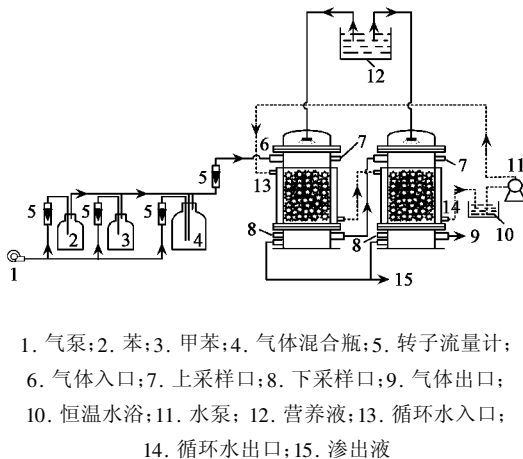


图 1 试验装置
Fig.1 Schematics of biofilter system

1.3 过滤塔运行条件

试验中,苯、甲苯的浓度范围是 $0.9\sim 5\text{ g/m}^3$,挂膜阶段和稳定运行阶段的空塔停留时间(EBRT)分别为 71 s 和 35 s.水套内循环水的温度范围是 $22\sim$

47°C ,以此模拟外界空气温度的变化.

1.4 分析方法

苯、甲苯的浓度使用装备毛细管柱的气相色谱进行测定,填料湿度采用烘干-称量法测定.温度采用温度计测定.

2 结果与讨论

试验中各项参数及意义如下:

入口污染物负荷: $L_i = \frac{Qc_i}{V} \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$

污染物去除负荷: $\text{EC} = \frac{Q(c_i - c_o)}{V} \text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$

去除效率: $\text{RE} = \frac{c_i - c_o}{c_i} \times 100\%$

填料湿度(含水率): $W = \frac{M_w - M_d}{M_d} \times 100\%$

式中, Q 为气体流量(m^3/h), V 为填料体积(m^3), c_i 和 c_o 分别为过滤塔系统入口和出口处的污染物浓度(g/m^3), M_w 、 M_d 分别为填料烘干前后的质量(g).

2.1 连续运行试验

试验连续运行 30 d,从而对不同温度下的过滤塔运行情况进行考察,循环水温度从 22°C 开始,每 5 d 增加 5°C (表 1).在此阶段,填料湿度控制在 50% 左右.运行结果分别见图 2 和图 3.

表 1 试验运行时间表

Table 1 Schedule of experimental operation			
阶段	循环水温度/ $^\circ\text{C}$	过滤塔内部温度/ $^\circ\text{C}$	运行时间/d
I	22	21.9	5(1~5)
II	27	26.0	5(6~10)
III	32	30.7	5(11~15)
IV	37	32.8	5(16~20)
V	42	37.9	5(21~25)
VI	47	40.7	5(26~30)

由图 2 可以看出,苯的去除负荷在 $28\sim 136\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 之间,最大去除负荷 $136\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 在入口负荷为 $673.5\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时得到.由图 3 可以看出,甲苯的去除负荷在 $40\sim 150\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 之间,最大去除负荷 $150\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 在入口负荷为 $665\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时得到.对于苯和甲苯,在连续运行的第 I~IV 阶段,去除负荷总体处于上升趋势,第 V、VI 阶段,去除负荷稍有下降,但并不明显.总体上,第 IV 阶段是去除负荷最高的阶段.

2.2 温度变化对过滤塔净化能力的影响

由于生物过滤塔起净化作用的主体是附着于填料上的微生物,微生物的生命活动受温度影响较大,

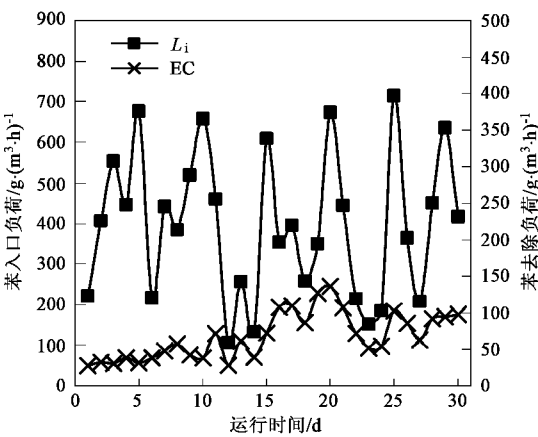


图 2 连续运行中苯的入口负荷与去除负荷变化情况
Fig.2 Variation in EC with change in benzene inlet loading

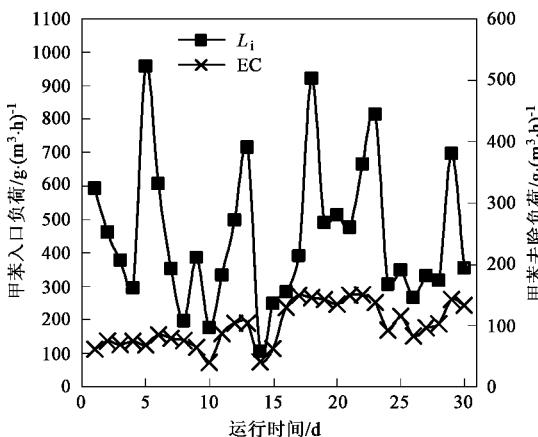


图 3 连续运行中甲苯的入口负荷与去除负荷变化情况
Fig.3 Variation in EC with change in toluene inlet loading

在低温时微生物处于休眠状态,过滤塔净化效率下降明显,这在以往的研究中已经得到了证实.但是,以往的研究对较高温度下生物过滤塔的效率变化却很少研究,这主要是由于以往使用的过滤塔无法对温度进行设定.本研究借助经过改进的可调温式过滤塔,能够很好地解决这一问题.在运行过程中,该反应器表现了良好的温度控制能力.本试验考察了外界温度 22~47℃ 范围内,真菌对苯和甲苯的净化能力变化情况.试验结果见图 4 和图 5.

由图 4 可以看出,对于苯,在塔内温度 32.8℃ 时,净化效率最高.当塔内温度为 21.9℃ 时,净化效率最低.对于甲苯,由图 5 可以看出相同的结果.当入口污染物浓度相同时,不同温度下的净化效率由高到低依次为 32.8℃ > 37.9℃ > 40.7℃ > 30.7℃ > 26℃ > 21.9℃.因此,可以看出,真菌对低温更加敏感.当外界温度超过 40℃ 时,真菌过滤塔仍能保持

较高的效率,这说明真菌对高温的适应能力很强.由于本次的试验系统只有 2 段,使得气体总停留时间小于以往的生物反应器,因此总体净化效率并不是很高.对于苯和甲苯,最高效率大约分别为 34% 和 46%.可以预见,如果改为 4 段或 5 段式,既可以提高停留时间,又可以增加反应器抗冲击负荷的能力,预计净化效率将会有大幅度提高.

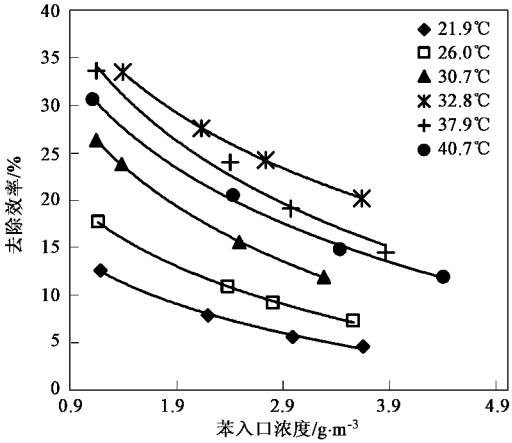


图 4 不同塔内温度下苯去除效率随入口浓度的变化情况
Fig.4 Variation in removal efficiency(RE) with change in benzene inlet concentration at different temperature

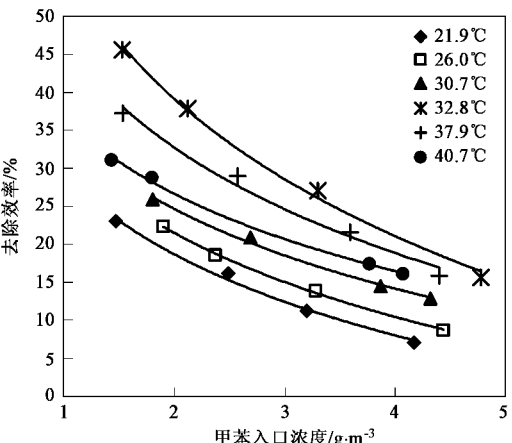


图 5 不同塔内温度下甲苯去除效率随入口浓度的变化情况
Fig.5 Variation in RE with change in toluene inlet concentration at different temperature

2.3 填料湿度对过滤塔净化能力的影响

由于绝大多数 VOCs 为疏水性物质,因此,水的存在会阻碍微生物对其进行分解.但是,微生物生存必须需要水,这就出现了矛盾.据报道^[15],在运行失败的生物过滤塔中,有 75% 是由于湿度控制不合理造成的.因此,必须确定 1 个合适的湿度值,以保证

微生物的生长和 VOCs 的降解. 因此, 在确定了最佳运行温度后, 试验后期, 考察了不同填料湿度(以下简称湿度)下过滤塔的净化性能. 试验结果见图 6、图 7.

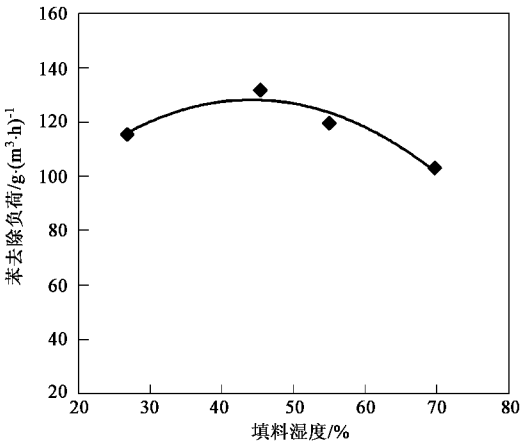


图 6 入口负荷 556 g/(m³·h)苯去除负荷随湿度的变化情况
Fig.6 Variation in EC with change in different media moisture at benzene inlet loading of 556 g/(m³·h)

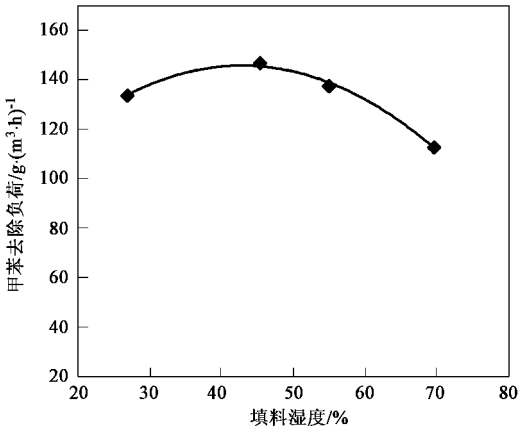


图 7 入口负荷 408 g/(m³·h)甲苯去除负荷随湿度的变化情况
Fig.7 Variation in EC with change in different media moisture at toluene inlet loading of 408 g/(m³·h)

通过改变喷淋液的喷淋量, 选取了 4 个不同的填料湿度值作为考察点. 它们是: 27%、45%、55% 和 70%. 由图 6 可以看出, 当入口负荷 556 g/(m³·h), 湿度为 45% 时, 苯的去除负荷最大, 达到 132 g/(m³·h). 当湿度分别为 27% 和 55% 时, 去除负荷均有所下降, 但这 2 个点对应的去除负荷相差不大. 当湿度为 70% 时, 去除负荷下降明显. 对于甲苯, 由图 7 可以看出相似的结论. 通过试验结果可以看出, 本试验中, 过滤塔所适宜的填料湿度为 45% 左右. 在湿度 40% ~ 50% 范围内, 过滤塔均表现出

较高的净化能力. 但是, 湿度再升高, 净化能力降低十分明显. 试验采用了真菌作为净化用微生物, 由于真菌比细菌更耐干燥, 因此, 对于细菌过滤塔, 最佳湿度可能会有所不同.

2.4 运行过程中系统压降及反应器渗滤液排放情况

生物反应器在运行过程中, 由于生物量的积累, 造成了系统压降和渗滤液情况的变化. 试验中, 空塔气速 0.011 m/s 条件下, 填料装填后压降为 18 Pa, 试验第 VI 阶段结束后, 压降为 39 Pa. 试验中, 微生物所需无机营养液采用时间继电器控制水泵, 定时定量加入反应器, 在运行初期, 反应器渗滤液基本呈无色状态, 但随反应器的运行, 渗滤液颜色逐渐变为淡黄色然后至深黄色, 后期还有部分絮状物质. 以上 2 点都表明生物积累问题的存在, 这对净化效率会产生一定影响. 本试验为了避免生物积累问题对试验结果产生影响, 因而首先测定了较低温度下的净化效率, 此时生物塔处于运行初期, 还未出现生物积累问题, 因此, 可以确定净化效率不高是由温度较低造成.

试验后期, 对塔内的微生物委托陕西微生物研究所进行鉴定, 结果表明, 主要生物相为青霉菌. 这也说明了起作用的生物相为真菌.

3 结论

(1) 对苯和甲苯, 当入口负荷分别为 673.5 g/(m³·h)、665 g/(m³·h) 时, 得到过滤塔的最大去除负荷为 136 g/(m³·h)、150 g/(m³·h).

(2) 对于本试验的真菌过滤塔, 最佳塔内运行温度为 33℃ 左右, 当塔内温度在 30 ~ 40℃ 时, 过滤塔均有较高净化能力.

(3) 过高的湿度不利于真菌过滤塔对 VOCs 净化, 低填料湿度对过滤塔的影响相对较小, 本试验中最佳湿度为 45% 左右, 当湿度在 40% ~ 50% 时, 真菌过滤塔能够获得较高的净化效率.

参考文献:

[1] Murata M, Tsujikawa M, Kawanishi S. Oxidative DNA damage by minor metabolites of toluene may lead to carcinogenesis and reproductive dysfunction [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1999, 261(2): 478 ~ 483.
[2] Moretti E C. Reduce VOC and HAP emissions [J]. Chemical Engineering Progress, 2002, 98(6): 30 ~ 40.
[3] Wu G, Conti B, Leroux A, et al. A high performance biofilter for VOCs emission control [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, 49(2): 185 ~ 192.
[4] Pedersen A R, Arvin E. Toluene removal in a biofilm reactor for waste gas treatment [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(1): 69 ~ 76.

[5] Zilli M, Del Borghi A, Converti A. Toluene vapor removal in a laboratory-scale biofilter [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, **54**(2): 248 ~ 254.

[6] Devanny J S, Deshusses M A, Webster T S. Biofiltration for air pollution control [M]. New York: Lewis Publishers, 1999. 81 ~ 82.

[7] Aizpuru Aitor, Malhautier Luc, Roux Jean-Claude, *et al.* Biofiltration of a mixture of volatile organic missions [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, **51**(12): 1662 ~ 1670.

[8] van Groenestijn J W, Liu J X. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(35): 5501 ~ 5508.

[9] Jan Paca, Bohumil Koutsky, Martin Maryska, *et al.* Styrene degradation along the bed height of perlite biofilter [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, **76**(8): 873 ~ 878.

[10] Qi B, Moe W M. Performance of low pH biofilters treating a paint solvent mixture: Continuous and intermittent loading [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, **135**(1-3): 303 ~ 310.

[11] Moe W M, Irvine R L. Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters [J]. Water Research, 2001, **35** (6): 1407 ~ 1414.

[12] Zhu X, Cristina Alonso, Makram T S, *et al.* The effect of liquid phase on VOC removal in trickle-bed biofilters [J]. Water Science and Technology, 1998, **38**(3): 315 ~ 322.

[13] 李国文, 胡洪营, 郝吉明, 等. 生物过滤塔甲苯降解性能研究[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 31 ~ 35.

[14] Qi B, Moe W M, Kinney K A. Biodegradation of volatile organic compounds by five fungal species [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, **58**(5): 684 ~ 689.

[15] Auria R, Frere G, Mora les M, *et al.* Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a biofilter [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2000, **68**(4): 448 ~ 454.