采用错流式生物滴滤反应器净化甲苯废气

张书景，李 坚，李依丽，金毓荃，张 京
（北京工业大学 环境与能源工程学院，北京 100124）

摘 要：为了解决生物滴滤塔有效降解空间低，压降高，易堵塞等问题，采用错流式生物滴滤反应器，以单一底物甲苯驯化的纯菌种恶臭假单胞菌为菌源接种，陶粒为填料，处理含甲苯废气．研究了反应器的挂膜启动、不同停留时间、不同体积负荷以及营养液温度对反应器甲苯处理能力的影响．反应器挂膜启动仅需要7 d，挂膜成功后，停留时间为144、72、48和36 s时，最大体积去除负荷为276.62 g/(m^3·h)，营养液最佳温度为28～34 ℃．结果表明，采用错流式生物滴滤反应器净化甲苯废气是一种可行有效的的工艺，设备结构和操作方式的改变提高了生物降解的有效空间，并可以有效调节反应器内的湿度，适于大气量挥发性有机废气的治理；停留时间的变化对反应器处理性能的影响较小，且可以迅速恢复；控制营养液温度可以调整反应器微生物生存的环境温度，从而提高反应器去除效率．

关键词：错流；生物滴滤；甲苯；恶臭假单胞菌
中图分类号：X 701.7 **文献标识码**：A **文章编号**：0254－0037(2009)02－0246－06

甲苯是化学工业中最重要的化工原料之一，是挥发性有机物（Volatile Organic Compounds，简称VOCs）中具有代表性的一种．甲苯对人体健康具有毒性，对皮肤、黏膜有刺激性，对中枢神经系统也会产生影响．由于目前缺乏高效合理的气态污染物控制方法，每年都会有大量的甲苯废气排放到大气环境中，这对环境和人体健康产生了严重的威胁．

生物滴滤法是近年来研究最为活跃的一种VOCs净化方法．与常规VOCs控制技术相比，它具有生物量多，反应条件（pH值、湿度）易于控制，净化效率高，费用低且能耗少等特点[1]．目前，对于生物滴滤法的研究大都集中在稳定的工况下填料的优选、目标污染物、反应机理、降解菌及生物膜等内容上[2-5]．生物滴滤法采用的设备为传统的生物滴滤塔，气、液在滴滤塔内顺流或逆流接触．逆流操作方式在滤塔各段生物量分布和去除能力的均匀性上优于顺流方式，但其压力损失比较大[6]．气体流速大时，逆流操作会发生液泛现象[7]．不管采用顺流还是逆流的操作方式，滴滤塔内湿度和生物量分布的不均匀，均会降低滴滤塔的有效降解空间，增大设备体积和投资费用，给操作管理带来不便，进而限制了生物滴滤法在工业中的进一步应用．

本实验采用错流式生物滴滤反应器，气、液在生物滴滤反应器中错流接触，减少了营养液的流经高度，有效调节反应器内的湿度，解决了传统生物滴滤塔顺流或逆流带来的问题[8]．以单一底物甲苯驯化后的恶臭假单胞菌为菌源接种错流式生物滴滤反应器，处理含甲苯废气．反应器连续运行144 d，系统研究了错流式生物滴滤反应器的启动情况、停留时间、体积负荷及营养液温度对反应器处理能力的影响．

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

错流式生物滴滤反应器净化甲苯废气实验装置如图1所示．反应器由有机玻璃板制成，总长700 mm，总高350 mm．采用动态配气法[9]配制的含甲苯废气由反应器左侧进气口进入，营养液通过自动控制

收稿日期：2007-06-10．
基金项目：北京市自然科学基金资助项目(8052004)；北京工业大学青年基金资助项目(97005013200402)．
作者简介：张书景(1979—)，女，河北正定人，博士生．

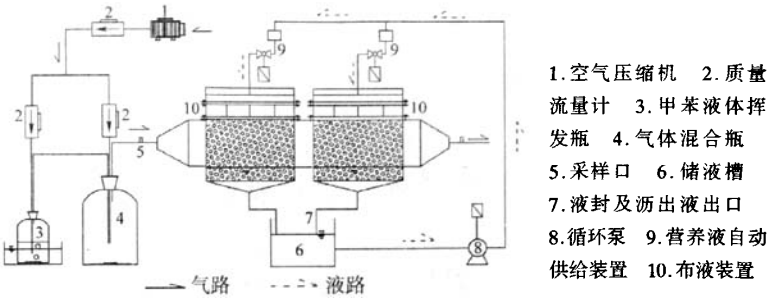


图 1　错流式生物滴滤反应器净化甲苯废气实验装置

Fig.1　Schematic diagram of the cross-flow bio-trickling filter

系统定时定量地由反应器顶部的布液装置滴下，气、液在反应器内错流接触，处理后的气体由反应器右侧排出，沥出液由底部的液封装置进入储液槽．营养液由一定浓度磷酸盐缓冲溶液、$MgSO_4$ 溶液、$CaCl_2$ 溶液、$FeCl_3$ 溶液以及微量元素组成，控制 $\rho(C):\rho(N):\rho(P)$ 不大于 100:5:1[10]．

1.2　菌源与填料

Jang 等[11]的研究表明，微生物的去除能力与混合菌的稳定性是生物反应器实际应用中的 2 个重要影响因素，采用单一具有降解能力的菌种接种具有适应能力较强、受干扰后恢复快的优点．本实验采用以甲苯为单一底物进行分批分量驯化后的恶臭假单胞菌（*Pseudomonas putida*）作为菌源；选用优选后的高效挂膜生物陶粒作为填料，其外观呈球状，表面深灰色，多微孔，粒径为 ϕ2～3 mm，表面粗糙，有利于微生物的生长．

1.3　分析方法

气相中的甲苯分析测试采用美国 Agilent 6890 型气相色谱仪．气相色谱仪参数为：FID 检测器，HP-5 型毛细柱（柱长 30 m，内径 0.32 mm，柱内涂膜厚 0.25 μm）．色谱检测条件为：炉温 60 ℃，检测器温度 300 ℃，进样口温度 100 ℃，以氮气为载气．附着生物膜填料涂金后，通过扫描电镜（FEI Quanta200）进行生物相观察．

2　结果与讨论

2.1　错流式生物滴滤反应器的挂膜启动

挑取斜面培养基上菌株接种于活化富集培养基中，好氧振荡 48 h 后，置于高速离心机中，转速 6 000 r/min 条件下离心 10 min，然后用磷酸盐缓冲液清洗，制成菌悬液滴入反应器填料中，同时开始定时向反应器中滴入营养液，并通入含甲苯废气．气体的流量为 0.1 m^3/h，停留时间为 144 s，进液间隔为每 20 min 加入营养液 125 mL．菌悬液中的细菌附着在填料表面开始生长繁殖，并逐渐形成生物膜．图 2 为反应器从微生物接种，到填料表面生物膜基本形成、系统净化能力基本完善这一阶段中反应器的运行状况．

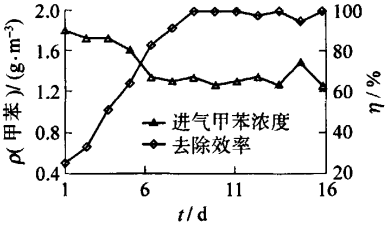
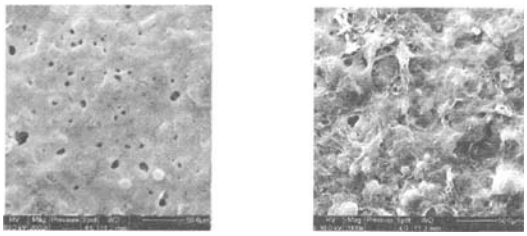


图 2　错流式生物滴滤反应器挂膜启动运行状况

Fig.2　Start-up process of the cross-flow bio-trickling filter

从图 2 可以看出，反应器启动第 1 d 虽然处于挂膜初期，但已经具备了一定的净化能力，进气甲苯质量浓度为 1.81 g/m^3 时，去除效率达到 26%．随着运行天数的增加，去除效率逐渐增高，填料上逐渐附着

生长乳白色生物膜，到第 7 d，去除效率达到 83%，第 9 d 出口检测不到甲苯，并在进气甲苯质量浓度为 1.27～1.51 g/m^3，室温为 23～24 ℃的条件下，连续 7 d 保持稳定的去除效率，反应器完成挂膜启动过程．相比未经单一底物驯化纯恶臭假单胞菌作为菌源的逆流操作方式生物滴滤塔，启动时间缩短了近 20 d[12]．通过扫描电镜对未附着生物膜的原始陶粒和附着生物膜的陶粒表面形貌进行了观察，如图 3 所示，附着有生物膜后的陶粒表面形貌发生了一定的变化，原有填料表面的孔隙被生物膜不均匀覆盖，并重新搭建出新的孔穴，微生物以及许多由于微生物新陈代谢产生的颗粒状胞外聚合物存在于其中．



(a) 原始陶粒 (b) 附着生物膜陶粒

图 3 原始陶粒与附着生物膜陶粒的表面形貌

Fig. 3 Microorganism photograph of the ceramic pellets and the biofilm

作为菌源的恶臭假单胞菌为自然条件下获得的纯菌种，以甲苯为单一底物进行驯化后就能诱导降解甲苯的酶的基因进行表达，可以增强微生物对甲苯的降解能力．结果表明，驯化后的菌种表现出了较强的适应能力，而采用错流操作方式，可以减少营养液的流经高度，强化气液传质．因此，在运行环境温度、湿度随环境变化，昼夜存在较大温差，进口甲苯质量浓度在一定范围内波动的情况下，错流式生物滴滤反应器的启动仍然很成功，挂膜速度很快且较为稳定．

2.2 停留时间对错流式生物滴滤反应器的影响

错流式生物滴滤反应器连续运行 144 d，反应器所处的环境温度为 16～24 ℃，研究了 4 种不同停留时间（144、72、48 和 36 s，相应的气体流量分别为 0.1、0.2、0.3 和 0.4 m^3/h）情况下，错流式生物滴滤反应器净化甲苯的效果．图 4 为挂膜启动成功后，不同停留时间对错流式生物滴滤反应器甲苯去除效率的影响．

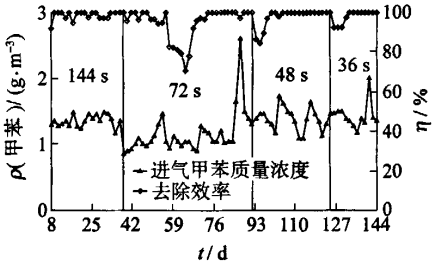


图 4 不同停留时间对错流式生物滴滤反应器甲苯去除效率的影响

Fig. 4 The effects of different residence time on the cross-flow bio-trickling filter

由图 4 可以看出，进气甲苯质量浓度在 0.78～2.62 g/m^3 的范围内波动，反应器处于一种非稳态的条件．在启动的第 35 d、89 d 和 125 d，调整了停留时间，增大了进气量，反应器的去除效率在调整后的第 1 d 有所下降，但在运行后的 3 d 内就得到迅速恢复．Kim 等[13]以及 LU 等[14]研究发现，传统生物滴滤塔在突然改变停留时间或进气浓度后，会出现去除能力大幅度的下降，并存在需要 6～10 d 才能逐渐恢复的过程．然而，本实验采用的错流式生物滴滤反应器的甲苯去除效率虽然也受到停留时间改变的影响，但是其恢复的速度很快，在 3 d 内即可恢复到 100% 的去除效率，反应器的最大体积去除负荷为 276.62 g/(m^3·h)．

从图 4 还可以看出，在第 50～55 d 出现了较为明显的下降趋势，最低达到 70%，这并不是由于停留时间的改变而引起的，因为在出现下降趋势之前，反应器已经恢复到了 100% 的去除效率，分析原因为此时正好进入冬季，昼夜温度变化很大，这就抑制了恶臭假单胞菌的活性，笔者在第 55 d 采取了升高营养液温度的控制策略后，反应器的处理能力在 3 d 内得到恢复，去除效率逐渐接近 100%．可见，温度也是影响反应器处理性能的很重要的因素．相比不同停留时间而言，反应器受环境温度的影响更大．

2.3 体积负荷对错流式生物滴滤反应器的影响

图 5 为不同停留时间下反应器体积去除负荷与体积负荷的关系图. 体积去除负荷的大小可以直接体现反应器处理能力的大小.

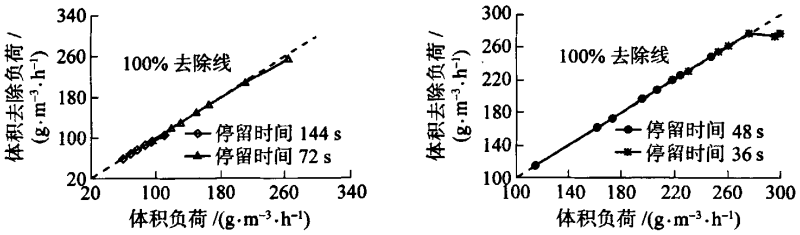


图 5　不同停留时间下体积去除负荷随体积负荷变化关系

Fig.5　Volumetric removal loading under different volumetric loading in different residence time

由图 5 可知，随着停留时间的缩短及体积负荷的增大，错流式生物滴滤反应器的体积去除负荷呈增大的趋势. 在停留时间为 144、72、48 和 36 s 时，反应器的最大体积去除负荷分别为 105.98、207.71、253.57 和 276.62 g/(m^3·h). 即随着处理气量的增加，错流式生物滴滤反应器的处理能力也逐渐增大. 分析认为，在错流式生物滴滤反应器中，气流的方向为水平，营养液流经高度也大大减少，停留时间的缩短、进气流量的增大会将一定量的水分带出反应器. 而对于憎水性甲苯气体的生物去除而言，反应器内湿度，即生物膜表面的液膜的厚度会直接影响反应器的处理能力，如果大部分附着有生物膜的填料被液体覆盖或包围，会阻碍具有微孔结构好氧生物膜对污染物的吸附作用. 进气量的增大与合理的气液流动方向使得填料及生物膜逐渐处于一种最佳的半干半湿或称表面湿润的状态，让反应器保持最佳的湿度.

结果表明，错流式生物滴滤反应器的设备结构和气液流动方式可以提高反应器的有效空间，有效地调节反应器内的湿度，有利于生物膜对污染物的吸附，能更好地应用于实际工业中排放的以大气量、低浓度为特点的挥发性有机废气的治理.

2.4 营养液温度对错流式生物滴滤反应器的影响

温度对生物反应器内的传质和生物降解过程都有着重要的作用，温度越高，传质速度越快，温度过高，会降低微生物酶的活性，从而降低反应器的处理能力. LU 等[15]将反应器放置于恒温可调控的箱体中进行 15～50 ℃下苯系物混合气体的处理研究，得出最佳的反应器环境温度为 20～30 ℃，但该方法不适于工业应用. 在错流式生物滴滤反应器连续运行到第 55 d 时采取了升高营养液温度的控制策略后，使得反应器的处理能力迅速得到恢复. 为了探讨这种控制策略的有效性，进一步研究了不同营养液温度(17～50 ℃)对错流式生物滴滤反应器处理能力的影响. 反应器运行季节为初冬，环境温度在 17 ℃左右，进气甲苯质量浓度为 1.01～1.27 g/m^3. 图 6 为不同营养液温度对反应器处理能力的影响.

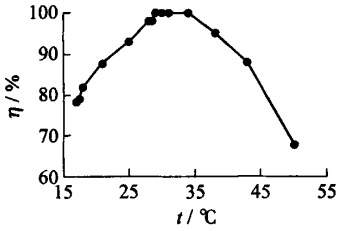


图 6　营养液温度对错流式生物滴滤反应器处理能力的影响

Fig.6　The effects of temperature of nutrient liquids on the cross-flow bio-trickling filter

从图 6 可看出，当营养液温度由 17 ℃逐渐增加到 29 ℃时，错流式生物滴滤反应器的去除效率也逐渐增大. 然而，当营养液温度由 34 ℃逐渐增加时，去除效率开始下降，在温度为 50 ℃时，去除效率仅有 68%. 结果表明，当环境温度较低，反应器处理能力不稳定时，通过控制营养液的温度来调整反应器微生物生存的环境温度，从而提高反应器去除效率是可行的. 在营养液温度为 28～34 ℃时，反应器的去除效果较好且稳定. 即便在较低的环境温度下，采取控制营

养液温度的控制策略,也可有效调整反应器温度,从而提高反应器的甲苯去除效率有利于反应器在工业上的进一步应用.

3 结论

1) 在环境温度、湿度变化,昼夜温差较大,进口甲苯质量浓度波动的情况下,以单一底物甲苯驯化后的纯菌种恶臭假单胞菌作为菌源,采取错流式生物滴滤反应器处理甲苯废气是可行且有效的,挂膜启动仅需要 7 d,挂膜速度快且较为稳定.

2) 在不同停留时间下,错流式生物滴滤反应器的连续运行较为稳定,停留时间的改变对反应器去除能力会产生一定影响,但是反应器恢复的速度很快,在 3 d 内即可恢复到 100% 的去除效率. 最大体积去除负荷为 276.62 g/(m^3·h).

3) 随着停留时间的缩短,体积负荷的增大,错流式生物滴滤反应器的体积去除负荷也会增大. 设备结构和操作方式的改变提高了反应器的有效降解空间,较好地调节了反应器内的湿度,更适于实际工业中排放的以大气量、低浓度为特点的挥发性有机废气的治理.

4) 温度是影响反应器处理性能的很重要的因素,在较低的环境温度下不适于微生物生长,采取控制营养液温度的控制策略,可以有效调整反应器温度,从而提高反应器去除效率. 在环境温度为 17 ℃左右时,控制营养液温度为 28~34 ℃,反应器的去除效果较好且稳定.

参考文献:

[1] 孙佩石, 杨显万, 黄若华, 等. 生化法净化低浓度挥发性有机污染废气的动力学模式研究[J]. 上海环境科学, 1997, 16(8): 13-17.
SUN Pei-shi, YANG Xian-wan, HUANG Ruo-hua, et al. Study on kinetic model of purifying waste gases containing low concentrated volatile organic compounds by biological method[J]. Shanghai Environmental Science, 1997, 16(8): 13-17. (in Chinese)

[2] SENE L, CONVERTI A, FELIPE M G A, et al. Sugareance bagasse as alternative packing material for biofiltration of benezene polluted gaseous streams: A preliminary study[J]. Bioresource Technology, 2002, 83: 153-157.

[3] LU C, Lin M R, WEY L. Removal of EATX from waste gases by a trickle-bed air biofilter[J]. Journal of Environmental Science, 2001, 10: 946-957.

[4] BALZIS B C, MPANIAS C J, BHATTACHARYA S. Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2001, 72: 389-401.

[5] GARCIA-PENA E I, HERNANDEZ S. Toluene biofiltration by the fungus scedosporium apiospermum TB1 [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2001, 76: 61-68.

[6] LU C, LIN M R, CHU C. Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal[J]. Advances of Environmental Research, 2002, 6: 99-106.

[7] 何坚, 羌宁, 季学李. 控制挥发性有机物的革新方法——生物滴滤池法[J]. 污染防治技术, 1999, 3: 197-199.
HE Jian, QIANG Ning, JI Xue-li. An innovative control technology for VOCs emissions-biotrickling filter[J]. Pollution Control Technology, 1999, 3: 197-199. (in Chinese)

[8] 李坚, 张书景, 李依丽, 等. 一种处理挥发性有机废气的生物滴滤装置及方法: 中国, 200610165557.6[P]. 2006-12-21.

[9] 张书景, 李坚, 李依丽, 等. 非稳态条件下生物滴滤塔净化甲苯废气的实验[J]. 环境工程, 2007, 25(3): 53-56.
ZHANG Shu-jing, LI Jian, LI Yi-li, et al. Removel of toluene in a bio-trickling filter under transient conditions[J]. Environmental Engineering, 2007, 25(3): 53-56. (in Chinese)

[10] 刘强, 马广大, 贾立岩, 等. 生物滴滤床净化二甲苯废气的性能研究[J]. 环境科学研究, 2002, 15(6): 35-38.
LIU Qiang, MA Guang-da, JIA Li-yan, et al. Study on the performance of trickling biofilter in purifying xylene in waste gases[J]. Reserch of Environmental Sciences, 2002, 15(6): 35-38. (in Chinese)

[11] JANG J H, HIRAI M, SHODA M. Stryrene degradation by *pseudomonas* SP. SR-5 in biofilters with organic and inorganic

packing materials[J]. Environmental Biotechnology, 2004, 65: 349-355.

[12] 张书景，李坚，李依丽，等. 恶臭假单胞菌生物滴滤塔净化甲苯废气的研究[J]. 环境科学，2007，28(8)：1866-1872. ZHANG Shu-jing, LI Jian, LI Yi-li, et al. Removel of toluene waste gas by pseudomonas putida with a bio-trickling filter [J]. Environmental Science, 2007, 28(8): 1866-1872. (in Chinese)

[13] KIM D, CAI Z L, GEORGE A S. Impact of interchanging VOCs on the performance of trickle bed air biofilter[J] Chemical Engineering Journal, 2005, 113: 153-160.

[14] LU C, CHANG K, HSU S, et al. Biofiltration of butyl acetate by a tickle-bed air biofilter[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59: 99-108.

[15] LU C, LIN M R, CHU C. Temperature effects of trickle-bed biofilter for treating BTEX vapors[J]. ASCE Journal of Environmental Engineering, 1999, 125: 775-779.

Removal of Toluene Waste Gas by a Cross-flow Trickling Biofilter

ZHANG Shu-jing, LI Jian, LI Yi-li, JIN Yu-quan, ZHANG Jing

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In this paper, the cross-flow trickling biofilter was used to remove toluene from an artificial waste gas in order to resolve problems of the columned trickling biofilter, such as low effective zone, high pressure and easily clogging. The biofilter was inoculated with *Pseudomonas Pudida* and packed with biological ceramic pellets. The start-up process and the performance of the biofilter under different residence time and volumetric loading were studied. The effects of the temperature of nutrients on the removal capacity of the biofilter were also investigated. 7 days were needed to start the biofilter. Complete toluene removal could be achieved when the residence time were 144 s, 72 s, 48 s and 36 s and the maximum volumetric removal loading of 276.62 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ was achieved. The optimum temperature of nutrients was in the range of 28 ℃ to 34 ℃. The results indicate that the cross-flow trickling biofilter inoculated with *Pseudomonas Pudida* is feasible and an effective treatment process to treat toluene waste gas. The special structure and operation of the cross-flow trickling biofilter can enhance the effective zone of the reactor and adjust the humidity of the reactor which is suitable to treat large volumes of volatile organic compounds. The change of residence time has little influence on the removal capacity of the biofilter which can be recovered quickly. To control the temperature of the nutrients we can adjust the environmental temperature of the microorganisms which could improve the removal efficiency effectively.

Key words: cross-flow, bio-trickling, toluene, *Pseudomonas putida*

（责任编辑　张　蕾）