

生物法净化几种气态污染物的研究

孙石¹, 王洁¹, 吴献花³, 李晓梅², 许晓毅²,
邓辅唐^{1,4}, 张唯¹, 雷艳梅², 曾二丽²

(1. 云南大学环境与湖泊研究院, 昆明 650091; 2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093;
3. 玉溪师范学院, 云南玉溪 653100; 4. 云南今业生态建设集团有限公司, 昆明 650200)

[摘要] 应用生物膜填料塔对工业废气中常见的甲苯、苯乙烯、甲醛、CS₂, SO₂, H₂S, NO_x等7种气态污染物进行净化实验, 结果表明, 采用专用菌种挂膜制作的生物膜填料塔对该7种气态污染物均有生物净化作用, 但其对SO₂, H₂S, NO_x等3种无机污染物的生物净化作用(生化去除量可达90~150 mg/L·h)明显优于对甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳等4种有机污染物的净化作用(生化去除量除对甲苯的可达100 mg/L·h外, 均低于30 mg/L·h)。研究确定了净化各污染物的适宜操作条件, 并对7个专用菌种进行了鉴定。

[关键词] 7种气态污染物; 生物膜填料塔; 废气净化; 菌种鉴定

[中图分类号] X172 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)01-0073-05

生物法净化低浓度工业废气技术的实质, 是利用微生物去吸收、降解废气中的低浓度污染物, 研究和应用表明, 这是个既经济又有效的方法, 近年来已逐步发展成为工业废气净化的一个前沿热点^[1~4]。目前, 对于废气中常见的甲苯、苯、苯乙烯等VOC污染物和典型恶臭污染物H₂S的生物净化在国内外已有许多研究和一些工程应用, 但对于废气中甲醛、二硫化碳、SO₂, NO_x等污染物的生物净化研究和应用则相对较少。由于生物法废气净化技术是一项开发研究和积累时间相对较短的新技术, 从国内外研究和应用的整体上看, 仍处于开发研究和探索应用阶段^[4,5]。为了给生物法净化低浓度工业废气技术达到广泛工程化应用水平奠定基础, 在“八六三”计划的支持下, 以低浓度有机废气VOC, SO₂, H₂S, NO_x废气等为对象, 开展了生物法废气净化技术的专用基础菌种及应用条件研究。

1 实验装置与方法

采用扩大型生物膜填料塔系统, 分别对采用本

课题组专有的气相培育法装置获得的净化废气中甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳、SO₂, H₂S, NO_x等7种气态污染物的专用微生物菌种的净化性能进行实验研究。生物膜填料塔由 $\phi 90\text{ mm} \times 1\ 500\text{ mm}$ 的玻璃管制作, 填料塔内分两段装填直径约为2.5 cm的类球形陶粒, 各段填料层高度为500 mm, 填料装填总体积为 $3.18\text{ L} \times 2 = 6.36\text{ L}$ 。

对于净化处理废气中甲苯、苯乙烯、二硫化碳及甲醛等VOC类气态污染物的实验研究, 气态污染物均采用纯液体试剂瓶动态鼓泡法产生, 其实验装置系统流程如图1所示。

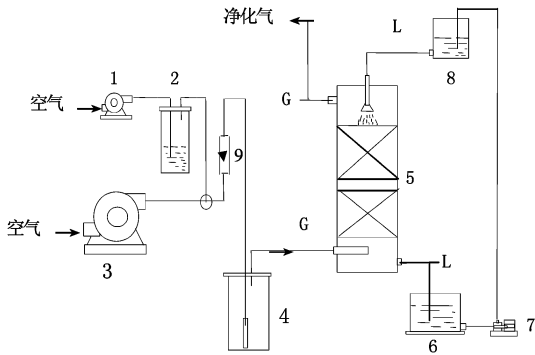
气态污染物净化实验均在常温常压条件下进行, 生物膜填料塔均采用逆流操作。低浓度VOC废气采用动态鼓泡法配制。实验中, 由鼓泡产生的纯VOC气体和主气流首先在混合瓶中混合均匀, 而后由塔底部进入生物膜填料塔。VOC废气在上升过程中与填料上润湿的生物膜相接触并被净化, 净化后的气体从塔顶排出。高位槽中的循环液体(含微生物营养物质如N, P和微量元素等)从塔顶向下喷淋到填料上, 自上而下润湿整个填料层,

[收稿日期] 2005-09-21

[基金项目] “八六三”高技术研究发展计划资助项目(2002AA649050); 国家自然科学基金资助项目(50478116); 云南省重点科技匹配项目(2004GP05); 云南省新材料制备与加工重点实验室协作项目(20030010)

[作者简介] 孙石(1957-), 男, 吉林吉林市人, 工学博士, 云南大学环境与湖泊研究院教授, sunps2003@163.com

并从塔底排出进入循环水槽，而后由循环泵再打回高位槽循环使用。

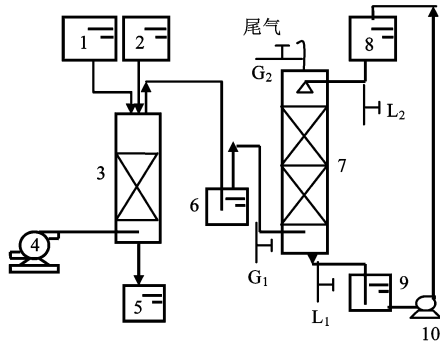


0—小气泵；2—纯目标污染物溶液瓶；3—风机；4—气体混合瓶；5—生物膜填料塔；6—循环水槽；7—循环水泵；8—高位槽；9—气体流量计；G—气体取样点；L—液体取样点

图1 VOC类废气净化装置流程示意图

Fig.1 Flow chart of the biofilm-packing tower test system for waste gases containing VOCs

对于净化处理废气中 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等无机类气态污染物的实验研究，气态污染物均采用溶液滴配法产生，其实验装置系统流程如图2所示。



0—配液槽1#；2—配液槽2#；3—溶液滴配法气体发生器；4—风机；5—废液收集槽；6—气体混合瓶；7—生物膜填料塔；8—高位槽；9—循环水槽；10—循环泵；G₁—入口气体采样点；G₂—出口气体采样点；L₁—液体出口采样点；L₂—液体入口采样点

(其中， SO_2 配气溶液： H_2SO_4 液、 Na_2S 液； H_2S 配气溶液： H_2SO_4 液、 Na_2SO_3 液； NO_x 配气溶液： $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ 液、 NaNO_2 液。)

图2 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等废气净化用装置流程示意图
Fig.2 Flow chart of the biofilm-packing tower test system for waste gases containing SO_2 、 H_2S or NO_x

SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等气态污染物净化实验同样在常温常压条件下进行，且生物膜填料塔也均采用逆流操作。低浓度 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等废气均分别采用溶液动态滴配法配制。实验中，两种溶液按一定

配比滴入气体发生器（填料塔），经接触混合反应产生纯目标污染物气体。该纯目标污染物气体经主气流携带首先进入混合瓶中混合均匀，而后由塔底部进入生物膜填料塔。目标污染物气体在生物膜填料塔中的净化操作过程，与 VOC 类的相似。

废气净化性能实验中各目标污染物的分析方法如下：甲苯、苯乙烯的气、液态样品均采用气相色谱仪进行检测分析。甲醛的气、液态样品均采用乙酰丙酮分光光度法分析测定。二硫化碳的气态样品采用二乙胺分光光度法或碘量法分析测定，液态样品采用二乙胺分光光度法分析测定。 NO_x 的气态样品采用 NO_x 检知管测定。气相中 NO 和 NO_2 浓度采用盐酸萘乙二胺分光光度法分析测定。液相中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度分别采用酚二磺酸分光光度法和 $\text{N}-(1-萘基)-\text{乙二胺}$ 分光光度法分析测定。 SO_2 的气、液态样品均采用碘量法分析测定。 H_2S 的气态样品采用 H_2S 检知管测定，液相中 S^{2-} 浓度采用碘量法测定， SO_4^{2-} 浓度采用铬酸钡分光光度法分析测定。实验中，循环喷淋液的 pH 值均采用 pH 测定仪分析测定。

2 实验结果与讨论

2.1 净化性能的考察

本研究在实验室采用扩大型生物膜填料塔实验系统，主要考察了入口气体浓度、气体流量、循环液体喷淋量、循环液体 pH、操作温度等操作条件变化对各废气净化专用菌种净化性能的影响，并研究确定了各菌种的适宜应用条件（即生物膜填料塔适宜操作条件）。

实验研究结果表明，各污染物入口气体浓度、气体流量和液体喷淋量是重要影响因素，而且也直接关系到实际应用中净化装置的处理能力和装置体积。本文给出了三者对净化效率和生化去除量的影响实验研究结果，如图3、图4、图5所示。

从图3和图4中对各污染物入口气体浓度和气体流量的实验结果可以看出，本研究的生物膜填料塔对废气中的甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳、 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等7种气态污染物均有生物净化作用，但其对 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等3种无机气态污染物的生物净化作用明显优于对甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳等4种有机气态污染物的净化作用。

在实验条件范围内，生物膜填料塔对 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等3种无机气态污染物的生化去除量可

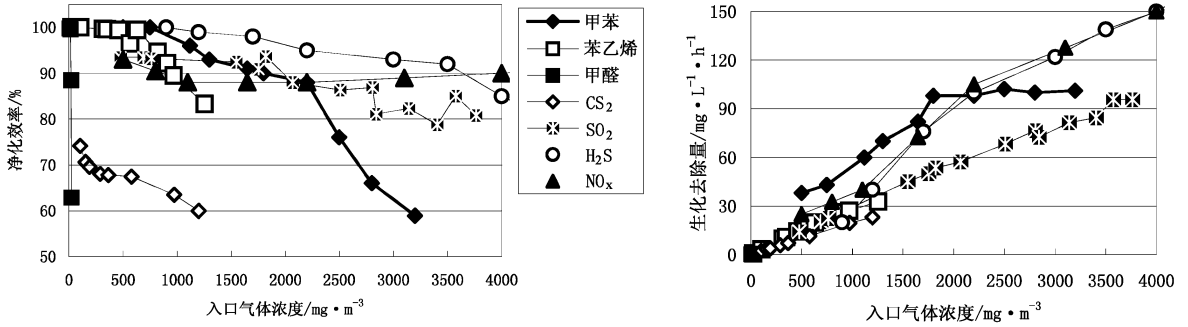


图 3 入口气体浓度对净化效率和生化去除量的影响

Fig.3 Effect of the concentrations of pollutants in inlet on purification efficiency and bio-elimination capacity

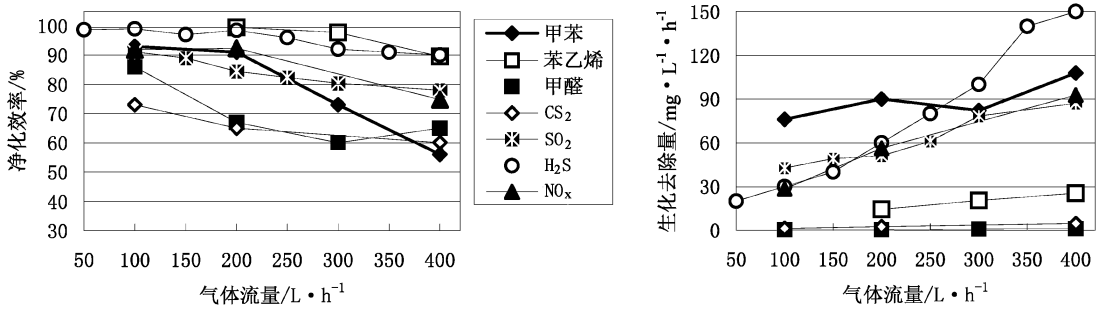


图 4 气体流量对净化效率和生化去除量的影响

Fig.4 Effect of gas flow on purification efficiency and bio-elimination capacity

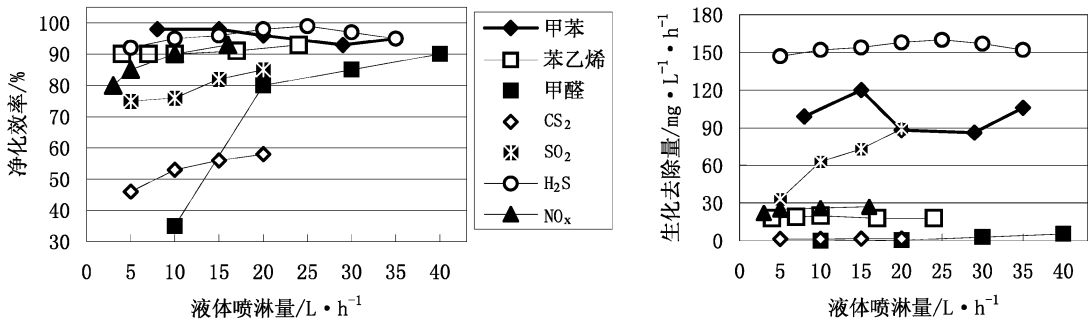


图 5 液体喷淋流量对净化效率和生化去除量的影响

Fig.5 Effect of spray-liquid flow on purification efficiency and bio-elimination capacity

达 90~150 mg/L·h，而对甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳等 4 种有机气态污染物的生化去除量，除对甲苯的可达约 100 mg/L·h 外，对其余 3 种有机污染物的生化去除量均低于 30 mg/L·h 的水平。相关的净化效率曲线也反映出了类似的趋势。这说明塔内生物膜中的微生物对有机气态污染物的生物净化难度大于净化无机污染物。

图 3 和图 4 中的实验结果表明，随入口气体浓度和气体流量增加，生物膜填料塔对各污染物的净

化效率呈下降趋势。基于前期研究结果和相关理论分析可以推断^[5,6]，生物膜填料塔生物净化废气中上述 7 种污染物的作用机理，属于传质控制的表面生化反应过程的范畴。因此，需要从改善塔内传质条件、扩大生物膜有效作用表面积和提高微生物菌种生化降解能力等方面入手来研究提高生物膜填料塔净化性能的措施与方法。

从图 5 中对液体喷淋量的实验结果可以看出，随液体喷淋量的增加，生物膜填料塔对各污染物的

净化效率呈上升趋势,其中对甲醛的净化效率上升幅度最大(这与其水溶性有直接关系);而生化去除量除SO₂和甲苯的有较大变化外,其他5种污染物的生化去除量则没有明显改变。这说明在实际操作中通过控制适当的液体喷淋量也会对提高生物膜填料塔的净化效果产生一定的作用。

2.2 适宜操作条件的确定

经对生物膜填料塔净化7种气态污染物的实验结果进行汇总分析,得出其适宜操作条件如表1所示。

表1 生物膜填料塔净化7种气态污染物的适宜操作条件

Table 1 Suitable operation conditions of the biofilm-packing tower system for purifying the 7 kinds of gaseous pollutants

气态污染物	入口气体浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	气体流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	停留时间/s	液体喷淋量/ $10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	循环液体 pH	净化效率/%
甲苯	120~2 300	0.2~0.3	20~70	6~20	6~7	90~99
苯乙烯	200~1 000	0.2~0.25	50~65	10~12	6.5~7.5	90~99
甲醛	5~30	0.1~0.2	60~130	20~40	6~8	70~80
CS ₂	100~500	0.1~0.2	60~130	10~20	3.5~4.5	73~78
SO ₂	1 500~3 000	0.1~0.2	60~130	15~20	1~3	90~93
H ₂ S	600~2 500	0.2~0.3	50~70	20~25	2~4	90~98
NO _x	1 000~6 000	0.1~0.2	60~130	7~12	7~9	90~96

表2 对净化7种气态污染物的优势菌种的鉴定结果

Table 2 Identifying results of superior bacteria strains for purifying the 7 kinds of gaseous pollutants

净化污染物	菌种名称	革兰氏染色	菌体形态	鉴定生物编码*
甲苯	恶臭假单胞菌 <i>Pseudomonas putida</i>	阴性	短杆菌 ($\phi 0.6 \times 1.2 \mu\text{m}$)	70204000400
苯乙烯	梭形芽胞杆菌 <i>Bacillus fusiformis</i>	阳性	球菌 ($\phi 0.5 \mu\text{m}$)	00000000240
甲醛	恶臭假单胞菌 <i>Pseudomonas putida</i>	阴性	杆菌 ($\phi 0.6 \times 0.8 \mu\text{m}$)	0236613220
CS ₂	催婉克雷伯氏菌 <i>Klebsiella oxytoca</i>	阴性	杆菌 ($\phi 0.8 \times 1.8 \mu\text{m}$)	6644773631
SO ₂	液化沙雷氏菌 <i>Serratia liquefaciens</i>	阴性	杆菌 ($\phi 0.5 \times 0.8 \mu\text{m}$)	7622775033
H ₂ S	亲水气单胞菌 <i>Aeromonas hydrophila</i>	阴性	杆菌 ($\phi 0.8 \times 1.6 \mu\text{m}$)	0056042771
NO _x	脱氮假单胞菌 <i>Pseudomonas denitrificans</i>	阴性	杆菌 ($\phi 0.6 \times 1.0 \mu\text{m}$)	40000000040

* 法国生物梅里埃 Vitek AMS GNI+卡鉴定生物编码

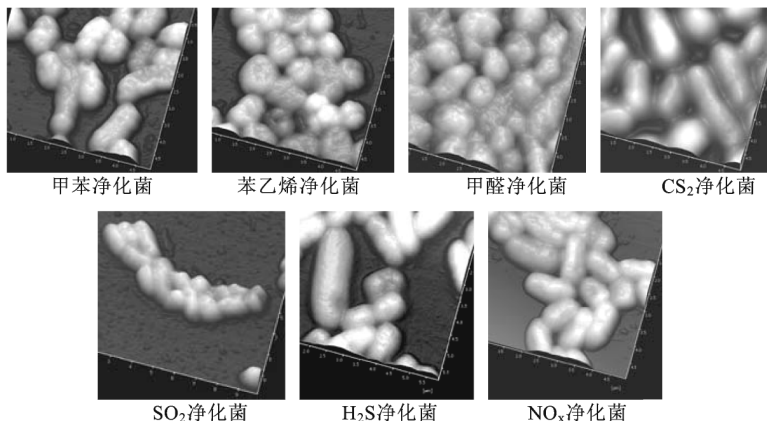


图6 各优势菌种的扫描探针电子显微镜微观照片

Fig.6 SPM pictures of superior bacteria strains used in the test

进一步的废气净化验证实验结果显示,按表1中所示的适宜操作条件处理相关污染物,均可实现使所处理废气达标排放的目标。

2.3 优势菌种的鉴定

分别对生物膜填料塔内生物膜中净化7种气态污染物的各优势专用菌种进行了革兰氏染色、形态学检查和VITEK32自动微生物分析仪(法国产)细菌鉴定,其结果如表2所示。各菌种的扫描探针电子显微镜(SPM)微观照片如图6所示。

3 结论

采用生物膜填料塔可以对废气中的甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳、SO₂、H₂S、NO_x等7种气态污染物进行生物净化处理,按适宜条件操作可以实现使所处理废气达标排放的目标。

生物膜填料塔对SO₂、H₂S、NO_x等3种无机气态污染物的生物净化作用明显优于对甲苯、苯乙烯、甲醛、二硫化碳等4种有机气态污染物的净化作用。

提高生物膜填料塔的净化性能,应从改善塔内传质条件、扩大生物膜有效作用表面积和提高微生物种生化降解能力等方面入手。

参考文献

- [1] 孙石,杨显万,黄若华.生物法净化低浓度有机废气技术基础与应用研究[M].云南科技出版社,2004.113~135
- [2] 王安,张永奎,陈华,等.微生物法烟气脱硫技术研究[J].重庆环境科学,2001,23(2):37~39
- [3] Chou M S, Lin J H. Biotrickling filtration of nitric oxide [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, 50(2):502~508
- [4] 陈建孟,等.自养型生物过滤器硝化氧化一氧化氮[J].环境科学,2003,24(2):1~6
- [5] 陆继来,孙石.低浓度工业废气生物净化技术[J].环境工程,2002,增刊:133~137
- [6] 李琳,刘俊新.挥发性有机污染物与恶臭的生物处理技术及其工艺选择[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(5):41~47

Study on Bio-Purifying Several Gaseous Pollutants

Sun Peishi¹, Wang Jie¹, Wu Xianhua³, Li Xiaomei², Xu Xiaoyi², Deng Futang^{1,4},
Zhang Wei¹, Lei Yanmei², Zeng Erli²

(1. Institute of Environment and Lakes, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Institute of Environmental Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Yuxi Normal College, Yuxi, Yunnan 653100, China;

4. Yunnan KingYear Ecological Construction Group Limited Company, Kunming 650200, China)

[Abstract] Bio-purification test of the seven kinds of gaseous pollutants, toluene, styrene, formaldehyde, CS₂, SO₂, H₂S and NO_x, which are commonly contained in industrial waste gases, by using the biofilm-packing tower system was performed. The test results showed that the biofilm-packing towers, inoculated with special bacteria strain respectively, could purify the seven kinds of gaseous pollutants contained in waste gases separately. And the purifying effects of biofilm-packing towers for three kinds of inorganic pollutants, SO₂, H₂S and NO_x (bio-elimination capacity B=90—150 mg/L·h), were better obviously than that for three kinds of organic pollutants, styrene, formaldehyde and CS₂, (bio-elimination capacity B<30 mg/L·h). The suitable operation conditions of the biofilm-packing tower system for purifying the 7 kinds of gaseous pollutants were confirmed and the seven kinds of special bacteria strains were identified in this study.

[Key words] seven kinds of gaseous pollutants; biofilm-packing tower; purification of waste gas; identifying of bacteria strains