

化学洗脱法去除生物过滤塔中菌体的研究

席劲瑛, 胡洪营*, 张娴, 钱易

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 研究生物量控制技术对于提高生物过滤法处理 VOCs 气体的长期运行性能具有重要意义. 用 4 套平行的生物过滤塔处理甲苯气体, 考察了 NaOH 溶液对生物过滤塔中菌体的去除效果及其对过滤塔去除甲苯性能的影响. NaOH 循环洗脱的试验结果表明, 在 0.2% ~ 0.8% 的 NaOH 浓度范围内, 适宜的循环洗脱持续时间为 2 ~ 3 h. 在 4 个试验浓度下, 浓度为 0.4% 的 NaOH 溶液对菌体的去除效果最佳, 此时菌体洗脱以脱附作用为主. 对不同化学洗脱方式进行综合比较发现, 循环洗脱是较为适宜的化学洗脱方式. 对过滤塔甲苯去除性能的监测表明, 洗脱后过滤塔的去除性能可在 3 ~ 4 d 内恢复, 不同浓度 NaOH 对去除性能的影响差别不大.

关键词: 生物过滤; 挥发性有机物; 生物量控制; 化学洗脱

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2007)02-0300-04

Chemical Removal of Excess Biomass from Biofilters

XI Jin-ying, HU Hong-ying, ZHANG Xian, QIAN Yi

(State Key Laboratory of ESPC, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Biomass control techniques are very important for biofilters treating volatile organic compounds (VOCs) to enhance their long-term operation performance. In this study, four paralleled biofilters were set up treating toluene gas. The chemical removal of excess biomass and its impact on biofilter operation were investigated. The experimental results of circulating wash showed that the optimal washing time for biomass removal was 2 ~ 3 hours by NaOH ranging from 0.2 % to 0.8 %. Among the four experimental concentrations, the NaOH solution of 0.4 % was more effective to remove the biomass from the biofilter and biomass shearing was the main process of the biomass removal under this circumstance. According to the comparison results of three washing mode, circulating washing was found to be the most suitable mode for biomass removal. The monitoring results of the toluene removal performance demonstrated that the impacts of NaOH solutions with different concentrations had little difference and the toluene removal capacities could be recovered after 3~4 days.

Key words: biofiltration; volatile organic compounds (VOCs); biomass control; chemical removal

近年来, 挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 和恶臭气体污染越来越受到人们的重视. VOCs 和恶臭气体的处理技术包括化学法、物理法和生物法等. 其中, 生物过滤法作为一种高效、廉价的生物技术, 适用于处理低浓度的 VOCs 和恶臭气体^[1]. 与其它工艺相比, 该方法具有投资少、运行费用低, 二次污染小等突出优点^[2]. 目前, 国内外关于生物过滤法的应用与基础研究十分活跃^[3,4], 并且国内已有多套生物过滤装置 (下文称生物过滤塔) 建成并用于处理喷涂、污水处理、畜禽养殖等行业产生的 VOCs 和恶臭气体.

在生物过滤塔处理 VOCs 和恶臭气体时, VOCs 或恶臭物质从气相传递到生物过滤塔内填料表面的生物膜中, 然后被具有降解功能的微生物降解和利用, 从而达到净化气体的效果. 在微生物利用 VOCs 或恶臭物质的过程中, 菌体会不断增殖并积累在填料层中. 如果菌体积累速度过快会堵塞填料层, 引起过滤塔去除能力下降和压降上升, 因此必须对其进行控制^[5]. 关于生物过滤塔中菌体积累或称生物量

积累 (biomass accumulation) 的研究主要包括: 生物量积累规律和影响因素、生物量积累对过滤塔运行性能影响以及生物量控制技术等^[6,7]. 已有研究表明: 生物量的积累速度主要取决于进入过滤塔的 VOCs 或恶臭物质浓度和负荷^[7]. 生物过滤塔处理的 VOCs 气体浓度越高, 微生物的增殖速度和生物量积累速度就越快. 生物量的积累会造成过滤塔填料层空隙率和比表面积下降, 同时引起填料层空隙分布不均匀, 从而造成生物过滤塔的去除能力下降和填料层压降上升^[8].

相对于生物量积累规律和生物量积累影响的研究, 关于生物过滤塔中生物量控制技术的研究较为缺乏. 在生物过滤塔中, 生物量的控制技术包括物理方法 (反冲洗、机械搅拌)、化学方法 (洗脱) 和生物方法 (微型动物捕食)^[9]. 其中, 化学控制方法具有能耗

收稿日期: 2006-03-30; 修订日期: 2006-05-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2004AA601061)

作者简介: 席劲瑛 (1977 ~), 男, 博士后, 助理研究员, 主要研究方向为废气生物处理技术, E-mail: xijinying@tsinghua.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

低、易于控制等优点,可用于化学洗脱的药剂包括 NaOH、NaClO、H₂O₂ 和 SDS 等^[10]. 关于这些化学药剂的微生物洗脱效果和对生物过滤塔运行影响的研究较少,已有的研究成果尚不足以指导化学洗脱方法在实际中的应用. 本研究考察 NaOH 化学洗脱法对生物过滤塔中菌体的去除效果以及化学洗脱对生物过滤塔运行性能的影响,为化学洗脱法的工程应用和生物过滤塔的堵塞控制提供指导.

1 材料与方法

1.1 过滤塔装置

本研究建立了 4 套平行的处理甲苯气体的生物过滤塔系统,系统流程见图 1.

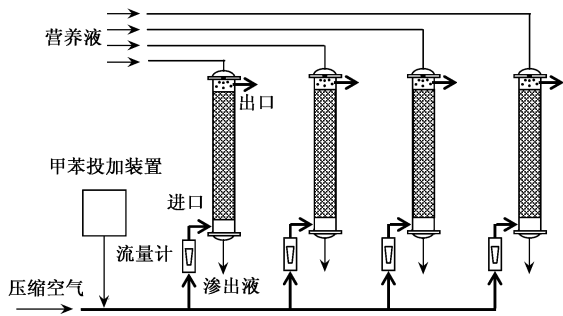


图 1 生物过滤塔系统
Fig. 1 Diagram of the biofilter system

过滤塔以木屑为填料,填料层高度 0.2 m,有效容积为 2.25 L. 4 套过滤塔的操作运行条件相同,具体操作运行条件如表 1 所示.

表 1 生物过滤塔操作运行条件		
Table 1 Operating conditions of the biofilters		
运行条件	项目	参数
环境条件	温度/	19 ~ 28
	相对湿度/%	50 ~ 85
甲苯气体	进口甲苯浓度/mg·m ⁻³	400 ~ 600
	气体流量/m ³ ·h ⁻¹	0.3
	空床停留时间/s	27
	空塔气速/m·h ⁻¹	27
	有机负荷/g·(m ³ ·h) ⁻¹	50 ~ 80
喷淋控制	喷淋量/mL·d ⁻¹	240
	喷淋方式	从滤塔顶部间歇喷入
	喷淋液	营养盐(含无机 N、P)

1.2 洗脱试验操作方法

4 套实验装置连续运行了 240 d. 在运行期间,分别在第 40 d、70 d、170 d 和 220 d 采用 NaOH 溶液以不同浓度和洗脱方式对 1 号、2 号、3 号和 4 号过滤塔进行了洗脱. 前 3 次洗脱试验考察不同 NaOH 浓度的洗脱效果,最后 1 次试验考察不同洗脱方式的洗脱效果. 洗脱试验的操作条件如表 2 所示.

循环喷淋的洗脱方法如下:停止通气后,以 250 mL·min⁻¹ 的流量将 3 L NaOH 溶液连续从填料层顶

表 2 NaOH 洗脱试验操作条件

Table 2 Conditions of chemical washing by NaOH solutions				
过滤塔	40、70、170 d		220 d	
	NaOH 浓度(质量分数)/%	洗脱方式	NaOH 浓度(质量分数)/%	洗脱方式
1 号	0.2	循环喷淋 4 h	0.4	浸泡 2 h
2 号	0.4	循环喷淋 4 h	0.4	浸泡 2 h + 气体反冲 10 min
3 号	0.6	循环喷淋 4 h	0.4	浸泡 2 h
4 号	0.8	循环喷淋 4 h	0.4	浸泡 2 h + 气体反冲 10 min

部注入,洗脱液经填料层后流回到水箱中,连续循环洗脱 4 h. 浸泡试验的方法是将 3 L NaOH 溶液注入过滤塔,浸没填料层. 气体反冲方法是从过滤塔底部以 0.1 m³·h⁻¹ 的流量向浸没在 NaOH 溶液中的填料层通入空气. 在洗脱操作结束后,采用 3 L 自来水以 250 mL·min⁻¹ 的流量对填料层进行清洗 20 min,以去除残留在填料层内的 NaOH,避免其对微生物的活性产生不利影响.

1.3 分析方法

为了考察化学洗脱的效果,本研究通过测定洗脱液中的总有机碳(TOC)含量来表征化学洗脱所去除的菌体量. 假设菌体干重的含碳百分比为 50 %^[11],根据 TOC 含量估算菌体干重. 在每次化学

洗脱试验操作过程中或洗脱操作结束后,取 5 mL 洗脱液用超声波振荡器(KQ-250DE,昆山超声仪器厂,40 kHz,250 W)对其进行 10 min 超声振荡,从而分离和破碎其中的菌体. 然后用 TOC 仪(岛津 TOC-5000)测定洗脱液的 TOC 含量,换算得到洗脱液中的总菌体浓度. 另取 5 mL 洗脱液经过 0.45 μm 的滤膜进行过滤,测定滤出液的 TOC 含量,换算得到洗脱液中溶解性菌体浓度. 总菌体浓度减去溶解性菌体浓度即得到洗脱液中悬浮性菌体浓度.

为了考察生物过滤塔的去菌性能,在生物过滤塔运行期间采用气相色谱法定期测定了过滤塔进出口气体甲苯浓度. 气相色谱配置和分析条件为:岛津(Shimadazu)GC-14B,毛细管柱 ULBON HR-1 0.25 mm

×30 m,内衬 0.25 μm 涂料;FID 检测器;分析条件为柱箱 100 ,进样口 150 ,检测器 150 ;载气为 N₂.

2 结果与讨论

2.1 循环洗脱过程中洗脱液 TOC 变化

图 2 表示了第 40 d 以不同浓度(质量分数,下同) NaOH 进行循环洗脱时,洗脱液总 TOC 随时间变化.

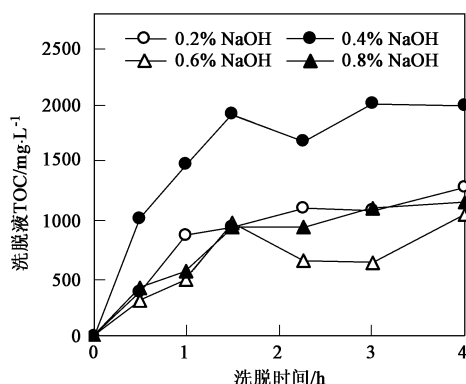


图 2 洗脱过程中洗脱液总 TOC 变化

Fig. 2 Variations of TOC in washing solutions

洗脱液总 TOC 表示了 NaOH 洗脱出的总菌体量,从 TOC 变化可以看出,在本试验所采用的 4 个 NaOH 浓度下,循环洗脱 1 h 后洗脱液中的 TOC 迅速上升,在洗脱 2~3 h 后洗脱液 TOC 上升速度缓慢.这说明在循环洗脱操作初期 NaOH 对微生物的去除效果较为明显;当循环洗脱操作时间继续延长时,由于洗脱液中的有效成分(OH⁻)逐渐消耗,并且已经被洗脱下来的菌体还有可能再粘附到填料表面,因此洗脱液对于生物量的去除效果逐渐减小.在本试验条件下,从洗脱效果和减少洗脱时间 2 个方面综合考虑,循环洗脱的适宜持续时间取 2~3 h.在后面的试验中,为了保证充分的洗脱效果,仍然取 4 h.

从洗脱液 TOC 的变化还可以看出,在 0.2%~0.8% 的 NaOH 浓度范围内,洗脱 2~3 h 后洗脱液中的 TOC 为 1 000~2 000 mg L⁻¹,相应洗脱液中的菌体浓度大致为 2~4 g L⁻¹.当填料中的菌体量远大于洗脱出的菌体量时,此浓度范围表示了以 0.2%~0.8% 的 NaOH 进行化学洗脱时单位体积洗脱液所能洗脱出的最大菌体量(NaOH 溶液的洗脱能力).根据该浓度范围,可以在已知待去除菌体量时估算所需的洗脱液体积.

2.2 不同浓度 NaOH 对过滤塔内微生物的洗脱效果

根据 4 套过滤塔运行第 40 d、70 d 和 170 d 的洗脱试验结果,计算出不同浓度 NaOH 对塔内菌体去

除量(以单位体积填料中被去除的菌体量计, kg m⁻³)的平均值,结果如图 3 所示.

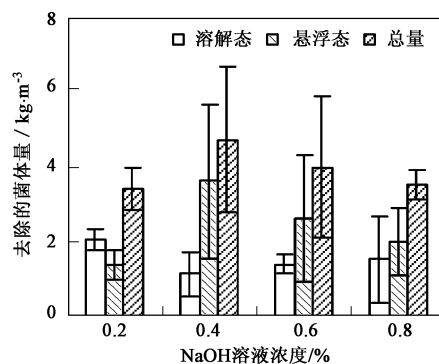


图 3 不同浓度 NaOH 对过滤塔内菌体的去除量

Fig. 3 Average amounts of biomass removed by chemical washing

从图 3 可以看出,在 0.2%~0.8% 的浓度范围内,NaOH 对过滤塔中的菌体均有较明显的洗脱效果,平均去除的菌体总量为 3.5~4.8 kg m⁻³.根据对过滤塔渗出液 TOC 的监测结果,可以估算出每天通过渗出液排出的菌体量仅为 0.034~0.086 kg m⁻³.以 1 次洗脱去除菌体量为 4.0 kg m⁻³ 计算,进行 1 次化学洗脱所去除的菌体量相当于过滤塔日常运行 47~118 d 所排出的菌体量.

从图 3 还可看出,在试验的 4 个 NaOH 浓度中,浓度为 0.4% 的 NaOH 溶液对微生物的洗脱效果最好,所洗脱出的菌体量的平均值为 4.7 kg m⁻³.对比不同浓度 NaOH 溶液所洗脱出的溶解态菌体量和悬浮态菌体量,可以发现二者呈现出明显的反比关系.也就是说,NaOH 溶液的溶胞作用越强,相应洗脱出的悬浮态菌体越少.这表明,NaOH 对菌体的洗脱和去除可能包含 2 种作用途径.1 种是溶胞作用,也就是 NaOH 破坏细胞壁和细胞膜将固态菌体转变为溶解性有机物;另 1 种是脱附作用,即 NaOH 破坏生物膜中微生物细胞之间的相互粘连作用而使部分菌体以悬浮固体的形式从生物膜表面脱离.洗脱液中 NaOH 浓度不同,这 2 种作用大小不同,并且由于这 2 种作用都会消耗 OH⁻,因此存在着此消彼长的关系.从本试验的结果可以看出,当 NaOH 浓度在 0.4% 附近时,其与生物膜的作用以脱附作用为主,溶胞作用最弱;由于脱附比溶胞作用可以洗脱出更多的菌体,因此在此浓度下洗脱出的菌体总量最多.本研究在相同的浓度范围内考察了 NaOH 对活性污泥的溶胞作用,同样发现 NaOH 为 0.4% 时其溶胞作用最弱.该试验结果从另一个侧面进一步证实了不同浓度 NaOH 对菌体的洗脱作用机理可能不同.

2.3 不同洗脱方式对菌体的去除效果

在确定了最佳的 NaOH 浓度范围后,以 0.4 % 的 NaOH 作为洗脱液,采用浸泡 2 h 和浸泡 2 h + 气冲 10 min 的洗脱方式对过滤塔进行了洗脱试验,试验结果如图 4 所示.图 4 中还列出了在同样 NaOH 浓度下循环洗脱 4 h 的试验结果.

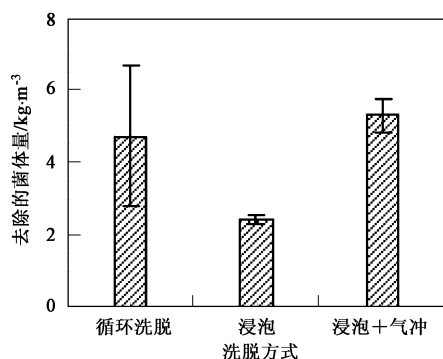


图 4 不同洗脱方式下 NaOH 对菌体的去除效果

Fig. 4 Amounts of biomass removed by different washing methods

从图 4 可以看出,浸泡对菌体的去除量大约只有循环洗脱微生物去除量的一半.这是因为 NaOH 洗脱的主要作用是脱附,而脱附的效果与洗脱液的流动和水力剪切作用密切相关.在循环洗脱条件下,由于洗脱液的流动会使更多的菌体从生物膜表面脱附下来.另外,浸泡+气冲洗脱的效果要优于循环洗脱.在气冲时,空气强烈搅动填料层表面的洗脱液,加快了菌体的脱附速度.尽管浸泡+气冲可以在更短的时间内获得更好的洗脱效果,但是由于气冲过程中填料层本身结构受到扰动,填料层出现塌陷和分布不均的现象.因此综合各种因素,循环洗脱依然是较为适宜的化学洗脱方式.

2.4 NaOH 循环洗脱对过滤塔甲苯去除性能的影响

图 5 表示了运行第 70 d 前后,各个过滤塔在以不同浓度(质量分数)NaOH 循环洗脱后的甲苯去除率变化情况.从图 5 可以看出,洗脱后 4 套过滤塔的甲苯去除率均从 60 % 左右明显下降至 20 % 以下.这是由

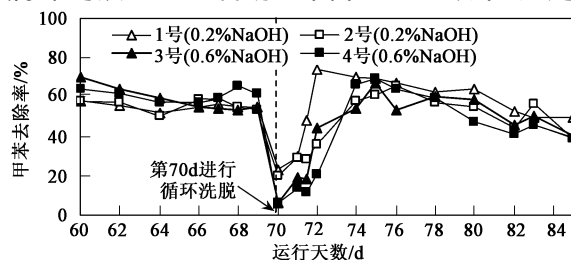


图 5 洗脱前后过滤塔甲苯去除率变化

Fig. 5 Variation of the toluene removal efficiency around the chemical washing operation

于 NaOH 具有溶胞作用,杀死了生物膜表面的部分微生物导致生物膜的整体活性下降.对比不同过滤塔去除率变化可以发现,NaOH 的浓度越高,甲苯去除率下降越多,去除性能的恢复越慢;但是不同浓度 NaOH 对去除性能的影响整体差别不大.采用 NaOH 洗脱后,过滤塔去除性能均可以在 3~4 d 内恢复.

3 结论

(1) 在 NaOH 浓度为 0.2 %~0.8 % 的范围内,循环洗脱的适宜持续时间为 2~3 h.洗脱液中所含有的最大菌体浓度为 $2\sim 4\text{ g L}^{-1}$.

(2) 在试验的 4 个 NaOH 浓度中,浓度为 0.4 % 的 NaOH 溶液对菌体的去除效果最好,其菌体去除量平均值为 4.7 kg m^{-3} .在此浓度下 NaOH 洗脱以菌体脱附作用为主.

(3) 以 0.4 % 的 NaOH 进行化学洗脱试验,综合比较浸泡、浸泡+气冲和循环洗脱 3 种洗脱方式,循环洗脱是较为适宜的化学洗脱方式.

(4) NaOH 浓度越低,过滤塔对甲苯气体的去除性能可以越快恢复,但是不同浓度 NaOH 对去除性能的影响差别不大,过滤塔的去除性能可在 3~4 d 内恢复.

参考文献:

- [1] 王宝庆,马广大,陈剑宁.挥发性有机废气净化技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(5): 47~51.
- [2] 金耀民,陈建孟.生物过滤技术在大气污染控制中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(3): 76~80.
- [3] Liu Y H, Quan X, Zhao Y Z, et al. Removal of ternary VOCs in air streams at high loads using a compost-based biofilter [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 23 (1): 85~95.
- [4] Moe M W, Qi B. Biofilter treatment of volatile organic compound emissions from reformulated paint: complex mixtures, intermittent operation, and start up [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2005, 55: 950~960.
- [5] Delhomenie M C, Bibeau L, Gendron J, et al. A study of clogging in a biofilter treating toluene vapors[J]. Chem. Eng. J., 2003, 94: 211~222.
- [6] Iliuta I, Larachi F. Transient biofilter aerodynamics and clogging for VOC degradation[J]. Chem. Eng. Sci., 2004, 59: 3293~3302.
- [7] Song J, Kinney K A. Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity: linking biofilm properties to bioreactor performance [J]. Biotechnol. Bioeng., 2000, 68(5): 508~516.
- [8] Song J, Kinney K A. A model to predict long-term performance of vapor-phase bioreactors: A cellular automaton approach [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 2498~2507.
- [9] Kennes C, Veiga M C. Inert filter media for the biofiltration of waste gases: characteristics and biomass control [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2002, 1: 201~214.
- [10] Cox H H J, Deshusses M A. Chemical removal of biomass from waste air biotrickling filters: screening of chemicals of potential interest[J]. Wat. Res., 1999, 33(10): 2383~2391.
- [11] Rittmann B E, McCarty P L. 著. 文湘华,王建龙等译. 环境生物技术: 原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.