第 25 卷第 1 期
2005 年 1 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 25 ,No. 1
Jan. , 2005

李 琳,崔福义,刘俊新. 真菌降解废气中邻-二甲苯试验研究[J]. 环境科学学报,2005,25(1):99 - 104
LI Lin, CUI Fuyi, LIU Junxin. Degradation of o-xylene in off-gas by fungi[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1):99 - 104

真菌降解废气中邻-二甲苯试验研究

李 琳[1,2],崔福义[1],刘俊新[2*]

1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090;2. 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085

摘要:采用真菌降解废气中的邻 - 二甲苯,试验装置为真菌生物滤池. 将滤池内填料分成 3 段,考察每一段的负荷能力、去除效率以及 pH 值、温度、湿度的变化特点等. 邻 - 二甲苯的进气浓度为 400～700 mg·m^{-3},气量为 0.25 m^3·h^{-1},停留时间为 100 s. 试验结果表明,真菌能够有效地去除废气中的邻-二甲苯,总去除率达到 90 %以上. 其中,从上到下各段的去除率分别为 36.8 %,28.6 %和 25.5 %. 生物滤池内产生 CO_2 的浓度与邻-二甲苯的降解有密切关联,通过在线监测进出气中的 CO_2 浓度变化,可以间接反映出生物滤池的运行状况和生物生长量. 在本研究中,降解的邻二甲苯中的碳约 74 %转化成 CO_2. 微生物鉴定结果表明,降解邻-二甲苯的微生物主要是青霉菌和诺卡氏菌.

关键词:生物滤池;真菌;邻-二甲苯;废气处理

文章编号:0253-2468(2005)01-0099-06 **中图分类号**:X703 **文献标识码**:A

Degradation of o-xylene in off-gas by fungi

LI Lin[1,2], CUI Fuyi[1], LIU Junxin[2*]

1. Harbin University of Technology, Harbin 150090; 2. Reach Center for Eco - Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Abstract: The aerial mycelia of fungi form a very large surface area, which can directly contact with the off-gases flowing through the bioreactor. Therefore, fungi can degrade certain hydrophobic compounds faster than bacteria, and have higher elimination capacity. A bench scale biofilter with fungi had been used to treat off-gas with o-xylene. Inlet was on the top of the bilfiter and outlet was on the bottom. The sampling ports were located at the inlet and outlet of the biofiltration column for the measure of experimental compound concentrations in untreated and treated gas respectively. In order to investigate fungal ability to degrade o-xylene, the packing material in the biofilter was divided into three zones. During the experimental program, changes of pH, temperature, humidity, loading rates and removal efficiencies of o-xylene in each zone were investigated. The inlet concentrations of o-xylene varied from 400～700 mg·m^{-3}, the air flow rate was 0.25 m^3·h^{-1}, equivalent to empty bed residence time of 100 s. The experimental results showed that over 90 % of total removal efficiency was obtained. The removal efficiencies of each zone were 36.8 %, 28.6 %, 25.5 %, respectively. The elimination of o-xylene could be estimated by the CO_2 concentration in the outlet gas of the bioreactor. It was a strong correlation between the CO_2 production and inlet o-xylene concentration. The average value of CO_2 as a percentage of the amount expected upon total oxidation of o-xylene to CO_2 and water was 74 %. The results in microbial analyses had proven that o-xylene was biodegraded by different kinds of microorganisms in each zone of the biofilter and the main microorganisms were Penicillium and Nocardia.

Keywords: biofilter; fungi; o-xylene, off-gas treatment

作为重要溶剂及生产原料,邻-二甲苯(o-xylene)在油漆、农药、医药有机化工等行业有着广泛的应用. 由于邻-二甲苯具有挥发性,所以极易挥发到空气中,随空气的流动逸散到各处,严重危害人体健康和生态环境. 许多国家将其列为挥发性有机污染物,严格控制它的排放[1].

利用生物方法处理大流量低浓度的有机废气,具有工艺设备简单、能耗小、处理费用低、效果好且无二次污染等优点. 通常用生物滴滤池或生物滤池处理含邻 - 二甲苯的废气[2～5]. 在这些反应器中,降解邻 - 二甲苯的微生物大多为细菌. 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. 邻-二甲苯的亨利系数为 0.22[6],因此一部分邻-二甲苯溶于水,而另一部分则以气态的形式存在于气相中. 本文作者采用复合式生物反应器处理二甲苯(含邻、间、对位 3 个异构体)废气已取得很好的效果[7].

以往的研究大多是将生物反应器作为一个整体

收稿日期:2004-02-05;**修订日期**:2004-05-20
基金项目:国家自然科学基金资助(50178066);国家"863"计划青年基金资助(2001AA649020)
作者简介:李 琳(1966 —),女,助理研究员; * **通讯作者**:jxliu @mail. rcees. ac. cn

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

研究其处理效果、影响因素等. 实际上,反应器内部是一个复杂的微生物体系,由于各部分的温度、湿度、pH、氧气等有差异,生长的微生物种类不相同,因此各部分对邻-二甲苯的去除能力也会存在很大差异. 本研究针对邻-二甲苯的物理、化学特性,将试验装置内的填料按高度分成 3 段,以考察每一段的负荷能力、去除效率以及 pH 值、温度、湿度的变化特点.

1 试验装置和分析方法

1.1 生物滤池及工作原理

试验装置用直径为 10 cm 的有机玻璃柱制成的,总体积为 7.0 L(图 1),内部充填填料,微生物附着生长在填料表面. 将填料分为 3 段,它们与填料顶部的距离分别为 23 cm(1 段)、46 cm(2 段)、69 cm(3 段),每段设一取样口用于测定温度、湿度、pH 值以及邻-二甲苯和二氧化碳的浓度.

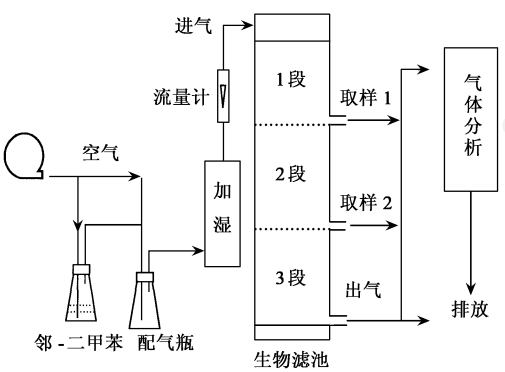

图 1 真菌生物滤池示意图

Fig. 1 The diagram of the biofilter system

试验所用含有邻-二甲苯的气体由人工配置. 通过调节进入邻-二甲苯液体瓶的空气量,控制邻-二甲苯在废气中的浓度. 生物滤池的填料是体积为 0.5～1.0 cm^3 的多孔高分子聚合物,孔隙率为 65 %～80 %,密度为 20 kg·m^{-3}. 这种填料具有良好的吸水性和保水性,表面适合微生物的生长并且使用寿命长.

生物滤池中的菌种是从实验室其它处理挥发性有机物和臭味物质的生物反应器内的旧填料上接种的. 为了使真菌能够在填料上生长,在微生物的驯化阶段,pH 值控制在 5.5. 驯化后,真菌生长稳定,pH 值可维持在 5.3～5.8. 定期从生物滤池的顶部喷淋营养液,为微生物提供必需的养分、水分.

1.2 分析方法

邻-二甲苯浓度用气相色谱分析仪(Agilent 6890N)测定,检测器为氢焰离子检测器(FID); 二氧化碳浓度用 VIA-510 HORIBA(日本)二氧化碳在线分析仪测定; 中间产物用气质联用仪(Agilent GC6890N/MS5973)测定; 相对湿度(RH)及温度用 WD-35612, OAKTON (德国)温湿度仪测定; pH 值用 PHS-3C(上海雷磁)酸度计测定; 气体流量用 LML-2 型湿式流量计(长春)测定.

1.3 试剂

标准气体(500 mg·m^{-3} 邻-二甲苯)购于中国计量院标物中心; 邻-二甲苯(分析纯)为北京化学试剂厂产品.

2 结果与讨论

2.1 邻-二甲苯的去除效果

图 2 为真菌生物滤池试验装置进气口和出气口邻-二甲苯浓度的变化以及对邻-二甲苯的总去除率. 邻-二甲苯的总去除率平均为 90.9 %,最高可达 96 %. 这表明该真菌生物滤池可以有效地去除邻-二甲苯.

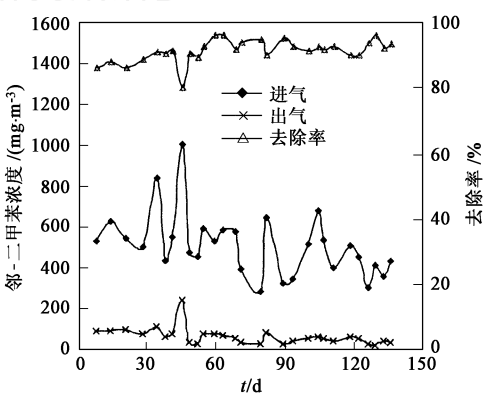

图 2 生物滤池内邻-二甲苯浓度的变化及去除率

Fig. 2 The concentrations and removal rate of o-xylene in the biofilter

各段填料层对邻-二甲苯的去除效果见表 1. 表 1 的结果表明,在真菌反应器去除邻-二甲苯的总平均去除率中(90.9 %),第 1 段的去除率最高,平均为 36.8 %; 第 2 段为 28.6 %; 第 3 段最低平均为 25.5 %.

表 1 试验装置内各段填料对邻-二甲苯去除效果统计表

Table 1 The removal efficiency of o-xylene in each zone

填料层	进气浓度/(mg·m^{-3})		出气浓度/(mg·m^{-3})		平均去除率
	范围	平均值	范围	平均值	/(%)
第 1 段	400～700	620	200～500	390	36.8
第 2 段	200～500	390	90～250	212	28.6
第 3 段	90～250	212	20～150	57	25.5

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　去除效果的影响因素

2.2.1　负荷　监测结果表明,对于不同的邻-二甲苯进气浓度,随着填料层深度的增加邻-二甲苯的出气浓度都是逐渐减少(图 3). 因为增加填料层的深度可以延长废气在生物滤池内的停留时间,从而提高去除效果. 随着进气浓度的增加,填料层的高度也需要相应增加. 进气浓度的增加意味着负荷的增加,而增加填料层的高度意味着减小负荷,因此,确定生物反应器的负荷与出气浓度的关系对于指导生物反应器的设计具有重要的意义.

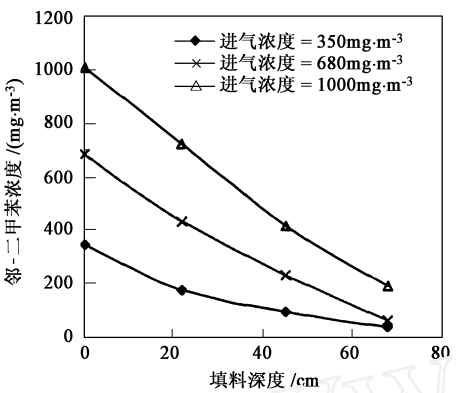

图 3　填料高度与邻-二甲苯的出气浓度

Fig. 3　The effect of filter height on σ-xylene outlet concentration

图 4 和图 5 是根据各段的进气浓度计算出的负荷与相应段填料层去除邻-二甲苯的试验结果. 图 4 中的 1 段出气、2 段出气和 3 段出气分别为图 1 所示试验装置的取样口 1、取样口 2 和出气口位置. 由图 4 可知,各段填料层的负荷与邻 - 二甲苯的出气浓度呈很好的线性关系.

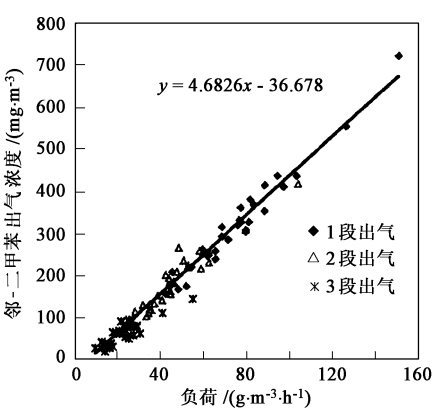

图 4　负荷与出气浓度的关系

Fig. 4　Relationship between loading and outlet concentration

从负荷与各段填料层对邻-二甲苯去除能力的关系(图 5)可知,负荷与去除能力呈对数关系. 当负荷较低时,去除能力随负荷的增加而快速提高;随着负荷的增加,去除能力的增长速度减慢并逐渐趋于稳定. 由图 4 和图 5 可知,高负荷具有较好的去除能力,而低负荷可获得较低的出气浓度. 因此,在实际应用中,可根据所处理废气的特性和期望达到的要求确定生物滤池的负荷. 通过填料层的分段处理,逐段降低生物滤池的负荷,这样,既可以获得理想的处理效果,又可以使出气浓度达到较低.

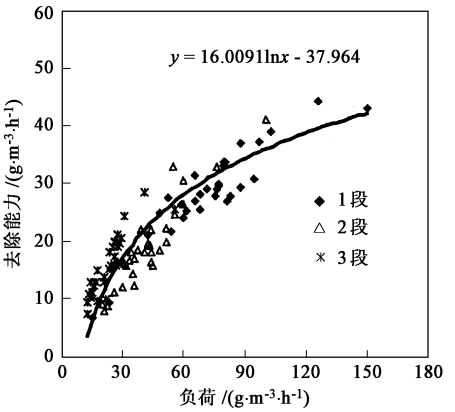

图 5　负荷与去除能力的关系

Fig. 5　Relationship between loading and elimination capacity

2.2.2　二氧化碳的变化　通过在线监测生物滤池进出气中 CO_2 的浓度变化,可以间接反映出生物滤池的运行状况和生物生长量. 图 6 结果表明, 随着生物反应器内填料高度的增加,邻-二甲苯的出气浓度逐渐降低,二氧化碳浓度相应地逐渐增加.

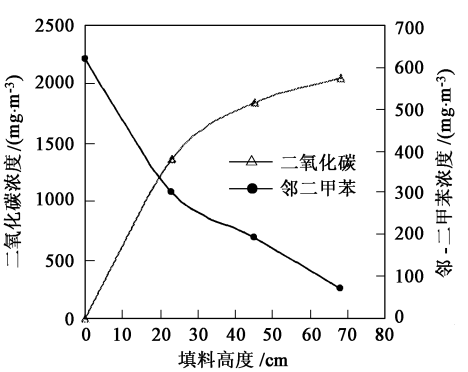

图 6　CO_2 的浓度、邻-二甲苯随填料高度的浓度变化

Fig. 6　CO_2 and σ-xylene concentrations at different filter height

根据对试验测定结果的统计,邻二甲苯的平均进气浓度为 620 mg·m^{-3},平均去除率为 90.9 %. 如果邻二甲苯中的碳全部被微生物氧化为二氧化碳,则理论产生二氧化碳为 1871.5 mg·m^{-3}. 图 7 结果

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

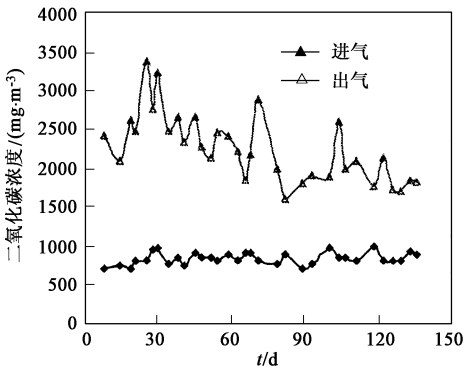

图 7 生物滤池内二氧化碳的变化

Fig. 7 The concentrations of CO_2 in the biofilter

表明,二氧化碳进气浓度为 710～980 mg·m^{-3}(平均为 832 mg·m^{-3}),出气浓度为 1600～3230 mg·m^{-3}(平均为 2213 mg·m^{-3}),实际产生二氧化碳 1381 mg·m^{-3}.经气质联用仪(GC-MS)检测,取样口 1、取样口 2 及出气口均未检测到中间产物.因此,在本研究中,降解的邻二甲苯中的碳约 74 %转化成 CO_2,约 26 %被微生物细胞合成所利用.

2.2.3 温度 本试验是在室温下进行的(16～30 ℃).温度对真菌生物滤池总去除率的影响见图 8.其中,邻二甲苯进气浓度为 540 mg·m^{-3},进气量为 0.25 m^3·h^{-1}.随温度的升高总去除率明显提高,16～27 ℃时,去除率可以由 87 %提高到 96 %,提高显著.图 8 结果表明,提高温度可以有效地提高真菌生物滤池的总去除率,但温度高于 25 ℃后,对去除率的影响减弱.

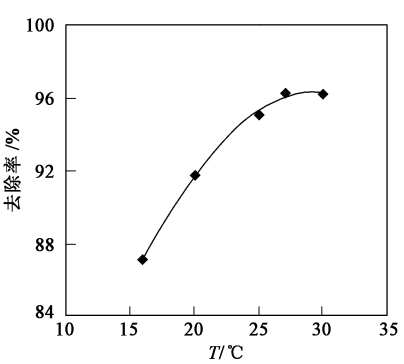

图 8 温度对总去除率的影响

Fig. 8 The effect of temperature on o-xylene removal rate

2.2.4 相对湿度(RH) 本试验生物反应器内的湿度变化范围为 75 %～100 %.

图 9 为生物滤池内每一段气体的相对湿度(RH)变化情况.在试验运行期间,第 3 段气体的湿度始终高于第 1 段、第 2 段气体的湿度.第 1 段、第 2 段气体的湿度则是交替上升的.这是因为生物滤池内气体的湿度来源于两个方面:一方面,气体经过加湿区后能够被润湿.湿润的气体在生物滤池内是自上而下流动的,其湿度的变化是逐渐减少的.另一方面,每隔两个星期,从生物滤池的顶部喷淋营养液,为微生物提供必需的养分和水分.留存在填料上的水分也能对气体起到加湿的作用.由于营养液是从上向下流动,因此,生物反应器内填料的含水量是自上向下逐渐增加的,第 3 段的湿度总是高于第 1、2 段.在喷淋营养液的最初几天,填料上的水分对气体的加湿作用占主要方面,因而第 2 段的湿度往往高于第 1 段的湿度;到了第 2 个星期的最后几天,填料内的水分损失较多,此时气体的湿度主要取决于加湿区的湿润作用,因而第 1 段的湿度往往高于第 2 段的湿度.第 1、2 段气体湿度的变化就呈现这样的交替上升状态.

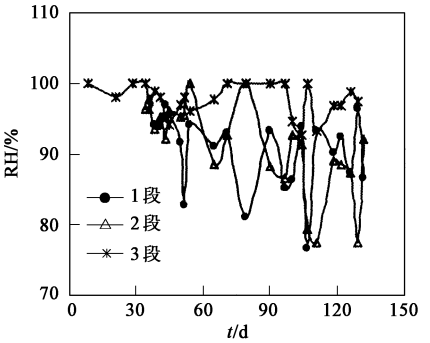

图 9 生物滤池内每一段 RH 的变化

Fig. 9 The changes of RH in each zone

2.2.5 生物滤池内的 pH 值 试验运行期间,生物滤池内的 pH 值保持,在 5.3～5.8 之间.但是,每一段的 pH 是有差异的.每次给填料喷淋营养液时,每

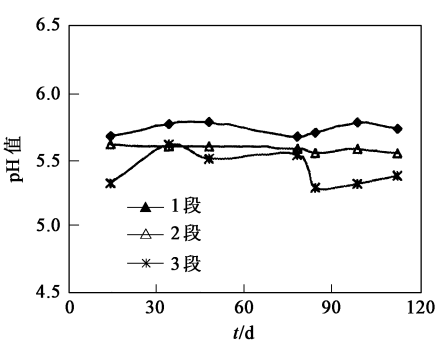

图 10 生物滤池内各段的 pH 值

Fig. 10 Changes of pH in each zone

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一段流出的液体的 pH 值不同. 通常喷淋液的 pH 值为 5.75 ,第 1 ,2 ,3 段流出液体的 pH 值分别为 5.73 , 5.58 ,5.42 ,显示出生物滤池内的 pH 值是自上而下逐渐降低的(图 10) . 这是因为微生物降解气体中的邻-二甲苯时需要消耗氧气 ,同时释放出二氧化碳. 二氧化碳溶于水时 ,会降低水的 pH 值.

2.3　生物滤池内的微生物

生物滤池正常运行一段时间后 ,填料表面明显长有绒毛状微生物. 将填料放在显微镜下观察 ,并与新填料进行对比后发现 ,新填料上的孔隙 ,其边缘很光滑 ,没有微生物生长(图 11) . 而反应器内的填料 ,其孔隙内长有非常多的带菌丝的微生物(图 12) . 菌丝向四周分布形成菌丝网 ,增大了与邻-二甲苯的接触面积 ,这有助于更好地完成传质过程. 将填料上的微生物进行菌种鉴定 ,鉴定结果以及生物滤池内各段的 pH 值、RH、平均去除能力均列于表 2.

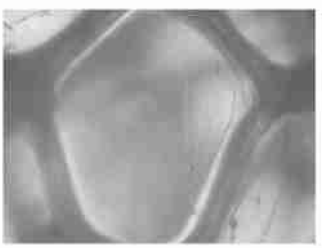

图 11　新填料的孔隙

Fig. 11　The photo of new filter

图 12　生物反应器内的填料孔隙

Fig. 12　The photo of filter in the bioreactor

表 2　真菌生物滤池内各段的 pH 值、RH、平均去除能力以及微生物种类

Table 2　The pH , RH , average removal capacity and microorganisms in each zone

填料层	填料高度/cm	pH[1)]	RH/ %	平均去除能/(mg·m^{-3}·h^{-1})	微生物种类及作用
第 1 段	23	5.73	83	27.7	黄绿青霉菌(Penicillium citreo-viride) 黄色链霉菌(Streptomyuces)
第 2 段	23	5.58	91	21.0	黄绿青霉菌(Penicillium citreo-viride) 娄地青霉菌(Penicillium roqueforti) 弯曲假单胞菌(Pseudomonas flectens)
第 3 段	23	5.42	96	16.6	烷氧化诺卡氏菌(Nocardia carbonoxydans)

注: 1) 为加营养液后每段流出液体的 pH 值

微生物鉴定结果表明反应器内的微生物主要为青霉菌和诺卡氏菌. 由于生物滤池内的 pH 值、温度、湿度自上至下显示有规律的变化 ,滤池内出现的微生物的种类也显示出规律性.

滤池内的 pH 值始终保持酸性 ,有利于真菌的生长 ,因此滤池内优势菌为真菌 ,只有较少的细菌生存. 由于真菌可以在较干燥的环境生存 ,因此 ,在相对湿度较小的第 1 段和第 2 段都有大量的青霉菌出现. 如:黄绿青霉菌、娄地青霉菌. 这些青霉菌能够以邻-二甲苯为唯一碳源 ,产生氧化酶 ,起到降解邻-二甲苯的作用. 第 2 段还分离出能够降解邻苯二酚的弯曲假单胞菌[10] ,邻苯二酚是邻-二甲苯生物降解过程中的中间产物[11] . 第 3 段由于湿度较大只发现有烷氧化诺卡氏菌. 这种菌属于放线菌 ,有气生菌丝 ,可以分解石油烃类[12] .

试验中也发现 ,每次给滤池补加营养液之后 ,第 1 段的去除能力明显下降 ,随后逐渐又提高 , 1～2 d 后即可高于第 2、3 段的去除能力 ,并一直保持到下一次加营养液. 说明填料的湿度对第一段内的真菌的去除能力影响很大.

3　结论

(1) 真菌生物滤池可以有效地去除废气中的邻-二甲苯 ,总去除率高于 90 %. 将生物滤池按填料深度平均分成 3 段 ,每一段的去除率分别为 36.8 %、28.6 %和 25.5 %.

(2) 真菌生物滤池内邻-二甲苯的负荷、pH 值、温度、湿度自上至下显示有规律的变化 ,生物滤池内出现的微生物的种类也显示出规律性. 微生物鉴定结果表明生物滤池内降解邻 - 二甲苯的微生物主要是青霉菌和诺卡氏菌.

(3) 填料高度与邻-二甲苯出气浓度的正比关系对于生物滤池的设计有指导作用 ,即可以根据邻-二甲苯的负荷设计生物滤池的容积.

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

致谢:本文中生物滤池内菌种鉴定由中国科学院微生物研究所协助完成,作者表示衷心感谢.

参考文献:

[1] David H F Liu, BeLa G Liptak. Air Pollution[M]. New York: Lewis Publishers, 2000:20—29

[2] In-Kil Yoon, Chang-Ho Park. Effects of Gas Flow Rate and Inlet Contration on Xylene Vapors Biofiltration Performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 76(3): 209—221

[3] Corsi R, Seed I. Biofitration of BTEX: Media, Substrate and Loadings Effects[J]. Environmental Progress, 1995, 14(3):151—158

[4] Wan Namkoong, Joon-Seok Park, Jean S VanderGheynst. Biofiltration of Gasoline Vapor by Compost Media[J]. Environmental Pollution, 2003, 121(2):181—187

[5] Chungsying Lu, Min-Ray Lin, Chenghaw Chu. Effects of pH, Moisture, and Flow Pattern on Trickle-bed Air Biofilter Performance for BTEX Removal[J]. Advances in Environmental Research, March 2002, 6(2): 99—106

[6] Donald Mackay, Wan Ying Shiu. A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest[J]. J Phys Chem Ref Data, 1981, 10(4): 1175—1199

[7] Li L, Liu J X. Off-gas treatment using a new combined-bioreactor [A]. Proceedings of 16th International Clean Air and Environment Conference[C], New Zealand, Christchurch, 2002:62

[8] Leson G, Smith B J. Petroleum Environmental Research Forum Field Study on Biofilters for Control of Volatile Hydrocarbons[J]. J Environ Eng, 1997, 123(6):556—562

[9] Hyun-Keun Son, Bradley A Striebig. Ethylbenzene Removal in a Multiple-Stage Biofilter[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, 51:1689—1695

[10] Bergey, Holt J G, Noel R Krieg, *et al*. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology (Vol. Ⅳ) [M]. New York, NY: Lippincott, Williams & Wilkins, 1994

[11] 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

[12] 阎逊出. 放线菌的分类与鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 1992

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net