

生物泥浆反应器在污染土壤修复中的应用

张天月, 赵 农, 安 淼

(苏州科技学院环境科学与工程系, 苏州 215011)

摘 要: 近年来生物修复技术因具有处理费用低、不产生二次污染且处理效果可靠有效的特点被认为是最具生命力的一种土壤处理手段。总结了生物泥浆反应器这种高效生物修复技术的原理、工艺流程、运行方式、应用范围和运行费用, 并重点介绍了其强化手段。已有的土壤生物修复技术受环境条件限制较大, 很难在短时间内达到修复目的, 生物泥浆反应器作为一种高效的土壤生物修复技术在高浓度、难降解有机物污染土壤的快速修复处理中具有良好的研究开发价值和广阔的应用前景。

关键词: 土壤修复; 生物泥浆反应器; 修复强化

中图分类号: X 53 文献标识码: A 文章编号: 1005-3409( 2005) 06-0050-04

The Application of Bioslurry Reactor in Contaminated Soil Remediation

ZHANG Tian-yue, ZHAO Nong, AN Miao

(Environment Science and Engineering Department, Suzhou Science and Technology Institute, Suzhou 215011, China)

**Abstract:** Bioremediation technologies are regarded as one of the most promising methods in soil remediation for their low expense, no secondary contamination and reliable effect of treatment. Bioslurry reactors can be classified as one of such technologies. The authors presented principle, process, operation, applied range and running expense of a bioslurry reactor, with an emphasis on the intensifying method. The existing soil remediation technologies are largely limited by natural conditions, and it is difficult to reach the goal of remediation in a short time. Bioslurry reactor as a novel and effective soil bioremediation technology possesses an enormous research value and a promising future for application in the area of fast remediation and treatment of the polluted soil with high-strength and degradation-resistant organic contaminants.

**Key words:** soil remediation; bioslurry reactor; remediation intensification

生物泥浆反应器是一种新型生物修复技术, 可对各种溶剂、石油烃、杀虫剂、多环芳烃(PAHs)、木材防腐剂和其 它芳香族化合物等污染的土壤进行有效的修复。目前, 国外已有较多利用生物泥浆反应器技术修复受污染土壤方面的报导, 而国内对该项技术的研究才刚刚起步。本文拟通过对生物泥浆反应器的原理、流程、运行方式、强化手段、应用范围和运行费用的介绍, 推动生物泥浆反应器应用研究的开展, 以便这项技术尽早在我国土壤污染控制中得以应用。

1 原 理

生物泥浆反应器是一种异位生物修复技术, 通过为微生物提供最佳的代谢条件而达到快速清除污染物的目的。与已有的土壤修复技术相比, 生物泥浆反应器以水相为处理介质, 污染物、微生物、溶解氧和营养物的传质速度很快, 而且避免了复杂不利的自然环境变化, 各种环境条件便于控制在最佳状态, 因此反应器处理污染物的速度明显加快。有研究表明, 生物泥浆反应器的污染物降解速率是其它修复技术的 10 倍以上<sup>[1]</sup>。

2 典型工艺流程

根据污染物的特性及处理要求, 实际中泥浆反应器的工艺流程有多种形式, 现选其典型的工艺流程说明如下(图1): 挖出受污染的土壤, 过筛筛去大块部分后送入泥浆反应器, 加水稀释为设计浓度的泥浆。在反应器内设搅拌器, 以改善

土壤的均一性, 也能使微生物和底物充分接触。运转过程中根据需要添加营养物, 接种高效菌体, 鼓入空气, 调节 pH 值和温度, 使微生物代谢处于最佳状态, 从而快速清除污染物。反应器出水在浓缩池中进行泥水分离, 上层液处理后排入下水 道, 浓缩后的固体则送回原地。

3 运行方式

生物泥浆反应器的运行方式以连续流搅拌反应器(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)<sup>[2]</sup>和土壤泥浆序批反应器(Soil Slurry-Sequencing Batch Reactor, SS-SBR)<sup>[3, 4]</sup>两种最为常见。

对于 CSTR 反应器, 污染物在入口被稀释, 因此对高浓度的污染物有较好的缓冲能力, 具有耐冲击负荷的优点。在操作上 CSTR 反应器较为简单, 只需一个反应器即可完成处理过程。

对于 SS-SBR 反应器, 采用进泥-反应-排泥的方式处理泥浆。经过进泥和反应期后, 部分处理后的泥浆从反应器内排出, 替代以同体积的未处理的泥浆完成一次循环。这种进泥-反应-排泥的特点容许间歇进泥, 在操作上比 CSTR 具有更大的灵活性, 且调节每循环进入反应器的泥浆量可使污染物浓度和微生物处于最佳处理条件。由于每批处理的泥浆在排放时都可达标, SS-SBR 在危险废物处理中具有明显优势。

\* 收稿日期: 2004-11-29  
作者简介: 张天月(1978- ), 女, 苏州科技学院教师, 毕业于同济大学环境科学与工程学院, 研究方向为难降解有机物的生物处理。

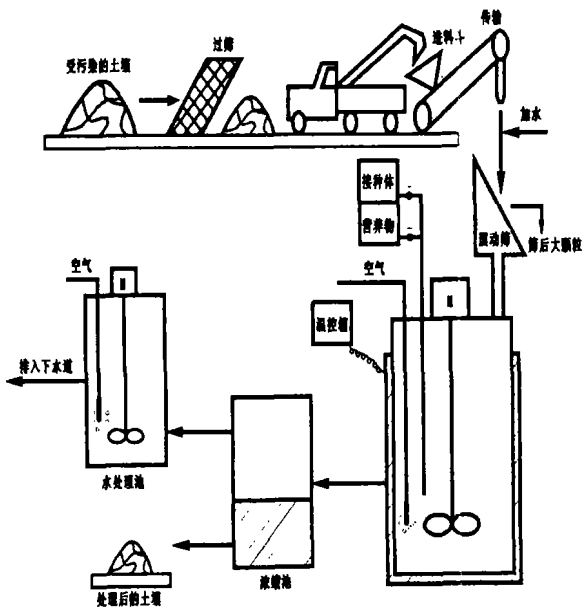


图1 生物泥浆反应器的典型工艺流程

4 强化手段

生物泥浆反应器之所以具有高效的处理能力, 与其常用的强化手段密切相关。接种微生物、添加营养元素、提供电子受体、利用共代谢、添加表面活性剂、调节温度和pH值等可明显改善微生物的代谢环境, 增强修复效果。

4.1 接种微生物

泥浆体系中水相的污染物主要由悬浮微生物降解, 土壤相污染物的降解则多由附着于土壤上的微生物菌落完成<sup>[5,6]</sup>。Grosser<sup>[7]</sup>研究表明, 从受污染土壤中分离培育降解速率最大的微生物菌系, 然后重复使用时, 污染物降解速率最快。Barbeau<sup>[5]</sup>用驯化过的土著微生物处理五氯酚(PCP)污染的土壤, 运行130 d后, PCP的去除率达到了99% (从400 mg/kg降到5 mg/kg), 说明驯化后的土著微生物具有很强的降解活性。

但在一些条件下, 由于土著微生物菌群驯化时间长, 生长速度慢、代谢活性不高, 或者由于污染物毒性过高造成微生物数量反而下降时, 可以人为投加一些适宜降解该污染物的、与土著微生物有很好相容性的高效菌。Brunsbach和Reineke<sup>[8]</sup>对投加高效菌和不投加高效菌的土壤的降解情况做了比较: 对于接种了高效菌的土壤, 其中的多氯联苯和1,4-二氯苯在30 h内即可被完全降解, 而未投加高效菌的土壤, 微生物在一个月后才对泥浆中的多氯联苯有去除效果, 对其它氯苯则仍无降解作用, 说明高效菌的投加可以明显促进污染物的降解进程。但该法也存在一定的缺陷, 即当高效微生物引入受污染的土壤后, 适应新的环境可能会有困难, 所以在实际处理时, 要考虑实验室培养的菌种在生物治理中的存活率。

4.2 添加营养元素

微生物需要的营养元素可分为三类: 大量营养元素(碳、氮、磷), 少量营养元素(硫、钙、镁)和微量营养元素(铁、锰、钴、铜、锌等)。由于土壤中营养元素的缺乏, 常常使微生物的活性受到限制。为了达到更快的净化速度, 添加适当的外源营养物尤为重要。Geerdlink<sup>[9]</sup>使用20 g/L的标准化肥(NPK 化肥12±10±8)作为营养物生物降解石油污染的土壤, 在停留时间为100 h时, 石油降解速率是土地耕作法的70倍以上。

另有报道<sup>[10,11]</sup>称微生物对营养元素的需要量同它们

的细胞组成基本相同, 作为微生物需要量最大的氮源和磷源, 不同的投加比例会明显影响微生物的降解速率, 若以恒定的营养物比例投加, 会使反应器内的生物菌群发生更换, 从而改变降解速率<sup>[12]</sup>。因此在实际投加营养元素之前, 必须确定营养元素的形式、合适的浓度以及适当的比例。

4.3 提供电子受体

生物氧化还原反应中有许多最终电子受体, 它们的种类和浓度对污染物降解的速度和程度有很大的影响。总体上, 电子受体可分为三大类, 即溶解氧、有机物分解的中间产物和无机酸根(如硝酸根、硫酸根和碳酸根等)。

溶解氧是好氧生物修复中的关键因子。生物泥浆反应器通常采用导入氧气、压缩空气、或投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>来实现充氧<sup>[13]</sup>。许华夏等<sup>[14]</sup>研究了曝气量对菲和芘降解速率的影响: 当曝气量为0时, 菲和芘的降解率分别为79.5%和15.6%, 而曝气量增为0.06 m<sup>3</sup>/h时, 菲和芘的降解率分别为89.5%和38.3%, 说明充氧可明显提高菲和芘的降解速率。

但许多污染物在好氧条件下不能被降解(如苯、甲苯、二甲苯、多氯芳烃等<sup>[13,15]</sup>), 但在厌氧条件下通过添加硝酸盐、硫酸盐和铁离子等电子受体可以完全降解为CO<sub>2</sub>和水。如在厌氧条件下, 微生物可将60%的环三亚甲基三硝基胺(RDX)矿化<sup>[17]</sup>, 而在好氧条件下微生物的降解活动就会被抑制。

厌氧好氧交替的运行方式在实际中也常被采用, 德国一家公司应用这种厌氧/好氧两段式的生物泥浆反应器技术处理TNT(2,4,6-三硝基甲苯)和RDX污染的土壤, 污染物的去除效率可达99%以上, 且能使生态毒性降至检测线以下<sup>[18]</sup>。

4.4 提供共代谢底物

所谓共代谢, 是指只有在初级能源物质存在时, 才能进行的有机化合物生物降解过程, 此过程中生长底物和非生长底物共酶。共代谢的存在为人们进行环境污染控制的研究提供了新的思路。给微生物生态系添加可支持微生物生长的、化学结构与污染物类似的共代谢底物, 可富集共代谢微生物, 它们通过共代谢作用以及利用不同底物的微生物的合作转化, 使难降解污染物从环境中被最终去除<sup>[19]</sup>。

Bauer<sup>[20]</sup>研究发现, 用苯预处理土壤后, 微生物降解萘和蒽的能力明显增强。巩宗强<sup>[21]</sup>等在泥浆反应器中投加了单环化合物水杨酸和邻苯二甲酸, 它们都是多环芳烃的代谢中间产物, 其存在及降解可能激发了土壤微生物及相关降解酶<sup>[22]</sup>, 从而明显促进了苯并芘的降解。当然选择不同的生长基质, 污染物的降解率也将有差异, 实际选择时应综合考虑共代谢基质的类型、生物降解性和价格等问题。

4.5 添加表面活性剂

微生物对污染物的生物降解主要是通过微生物酶的作用进行, 而许多酶并不是胞外酶, 需要污染物与微生物相接触才能被降解。表面活性剂的投加可以增加污染物与微生物细胞接触的几率, 改变有机污染物的某些性质, 从而显著提高一些污染物的生物降解速度。

Boopathy<sup>[23]</sup>用泥浆反应器处理TNT污染的土壤, 一次性投加3% (v/v)的Tween(聚氧乙烯醚失水山梨醇酯脂肪酸酯)80, 可明显的增加TNT的降解速率, 处理时间较未投加表面活性剂的反应器缩短了10 d。

Kommalaipati等<sup>[24]</sup>则比较了生物表面活性剂与SDS、Brij 35、Tween 80等阴离子或非离子表面活性剂去除土壤中六六六(HCB)的效果, 发现当其浓度大于临界胶束浓度(CMC)时, 生物表面活性剂解吸土壤中HCB的性能与十二

烷基硫酸钠(SDS)相当。但通常生物表面活性剂CMC 值较低,清除土壤有机污染物效果较好,且更易降解,因而在污染土壤修复中有良好的应用前景。

还有研究者<sup>[25]</sup>在泥浆反应器中加入较多的表面活性剂,使之成为两液相系统,当表面活性剂硅树脂占反应器总体积的30%(w/v)时,芘的降解速率为19 mg/(l·d),运行4 d后即不能被检出;而在没有投加表面活性剂的泥浆反应器中芘只有少量降解。

实际应用中,表面活性剂的选择应满足以下几个条件:(1)商品化,(2)价格低廉,(3)生物降解性好;(4)临界胶束浓度(CMC)和表面张力较小等。

#### 4.6 调控温度

在各环境条件中,温度是影响微生物活性的重要因素,尤其是在寒冷地区,温度较低将使微生物的修复行为受到严重抑制。因此,许多学者<sup>[26~29]</sup>研究了温度对土壤污染物降解速率的影响,结果表明,在较低温度时,原生质膜往往处于凝固状态,不能对污染物产生降解作用,而随着温度的升高,降解速率会逐渐加快,一般在20~40 时降解速率达到最大值,当温度超过40 时,降解速率会明显降低。生物泥浆反应器可通过温控设备调节反应器内的温度,使微生物获得最适

宜的温度条件,从而大大加快污染物的降解。

#### 4.7 调节pH 值

微生物的物质代谢与pH 值也密切相关,实际土壤环境中,偏酸性或偏碱性的情况很多,通过在反应器内加入酸碱缓冲液调整土壤的pH 值,可以明显提高微生物的降解速率。

### 5 适用范围

生物泥浆反应器可摆脱环境条件的限制,使微生物在最佳环境状态下降解污染物,因此,该技术可适用于以下范围:(1)污染事故现场,且要求快速清除污染物;(2)环境质量要求较高的地区;(3)污染严重,用其它生物方法难以处理的土壤;(4)寒冷地区。

### 6 运行费用

在美国EPA 的文献<sup>[30]</sup>中,有十几家公司可提供工业化规模的生物泥浆反应器修复技术,现将部分已建成工程的费用估计列于表1,所列费用中不包含所有间接处理费用,例如挖掘费和执照税等。从表中可以看出,生物泥浆反应器的处理费用在33~656 美元/m<sup>3</sup> 之间,影响具体费用的因素主要有土壤受污染的程度、当地劳动力的价格、设备费和公用设施费率等。

表1 工业化规模生物泥浆系统处理费用估计

公司	废物来源	介质	污染物	估计费用/(美元·m <sup>-3</sup> )
OHM	木材加工厂	土壤和污泥	PAHs, PCBs, BTEX	98~327
RETEC	精炼石油	污泥	PAHs, BTEX	39~784
EIMCO(生物气提反应器)	暂缺	土壤和污泥	PAHs, BTEX	131~235
Praxair, Inc.(混合流系统)	精炼石油及石油再利用	土壤和污泥	PAHs, PCBs	131~392
Bogart Environmental	木材加工厂	污泥	PAHs, 除草剂, 杀虫剂	52~131

注 PAHs: 多环芳烃; PCBs: 多氯联苯; BTEX: 挥发有机物中的苯系物。

下面以工程实例来说明运行费用的具体情况,该工程的修复对象是PAHs 污染的土壤和人造煤气工厂(MGP)地区的土壤<sup>[31]</sup>,总土壤体积10 936 m<sup>3</sup>;经土壤预处理和洗涤后剩余5 468 m<sup>3</sup>;使用四个68.13 L 的序批式反应器;泥浆中土壤浓度为25%;运行30~35 d,处理后的泥浆以压滤形式脱水,废液返回至土壤洗涤塔内循环处理使用。受污染土壤起始总PAHs 浓度为8 000~15 000 mg/kg(致癌的PAHs 浓度为1 000~2 500 mg/kg)。

在此条件下,处理费用分布(见图2)为:劳力费97 万美元,设备费47.5 万美元,材料及供需品费52.5 万美元,公用设施费24 万美元,分析费7.2 万美元,总费用为228.2 万美元。折算后生物泥浆反应器的处理费用为200~230 美元/t 土壤。

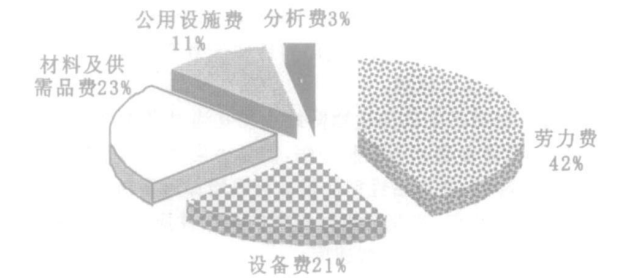


图2 泥浆反应器运行费用分配

生物泥浆反应器与其他处理技术的费用比较列于表参考文献:

2<sup>[32,33]</sup>,从中可以看出,生物泥浆反应器处理费用高于原位处理,但处理时间可由原位处理的一至两年缩短为两至三个月,且能灵活调节处理条件,实现最优化,在有高浓度难降解污染物存在的地区用非常合适。而生物泥浆反应器与焚烧技术相比,处理费用则较为经济,美国气体研究协会(GRID)<sup>[34]</sup>做了关于泥浆相生物修复技术与焚烧技术的经济效益比较,结果表明,焚烧每立方米MGP 地区的土壤需要656~1 312 美元,而生物泥浆反应器修复类似的土壤只需93~273 美元。若按美国存在1 500 个MGP 地区,每个地区平均有1 万m<sup>3</sup> 受污染的土壤计算,采用生物泥浆反应器技术将比焚烧处理技术节约98 亿美元。因此生物泥浆反应器作为一项高效的生物修复技术,对高浓度难降解危险污染物的处理有很大的潜力。

表2 不同技术处理费用比较表

处理工艺	堆肥	可变焚烧	一般异位处理	生物泥浆反应器	原位修复
费用/美元	120~140	150~400	100~200	75~180	15~70

### 7 小 结

国内对于生物泥浆反应器的试验研究目前还主要处在实验室阶段,借鉴国外经验,及时研究相应处理技术无疑会对严重受污染土壤的修复起到积极的作用,同时仍需要进行大量的试验,结合机理分析,以便深入地了解其工艺特性,为生物泥浆反应器在实际工程中的推广做好准备。

of the Delft, 1995.

[ 3 ] Irvine R L, et al. Periodic processes for in situ and on-site bioremediation of leachates and soils[ J]. Water Science and Technology, 1993, ( 27): 97– 104.

[ 4 ] Eweis J B, et al. Bioremediation Principles[ M]. New York: McGraw – Hill, 1998.

[ 5 ] Barbeau, C, et al. Bioremediation of pentachlorophenol-contaminated soil by bioaugmentation using activated soil[ J]. Appl. Microbiol. Biotechnol. , 1997, 48( 6): 745– 752.

[ 6 ] Tabak, H H, et al. Development of bioavailability and biokinetics determination methods for organic pollutants in soil to enhance in-situ and on-site bioremediation[ J]. Biotechnology Progress, 1997, 13 ( 1): 43– 52.

[ 7 ] Grosser, R J, et al. Indigenous and enhanced mineralisation of pyrene, benzo(a)pyrene and carbozole in soils[ J]. Appl. Environ. Microbiol. , 1991, ( 57): 3462– 3469.

[ 8 ] F R Brunsbach, W Reineke. Degradation of chlorobenzenes in soil slurry by a specialized organism[ J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1994, ( 42): 415– 420.

[ 9 ] M J Geerdink, et al. Microbiol decontamination of polluted soil in a slurry process [ J]. Journal of Environmental Engineering, 1996, 122 ( 11): 975– 982.

[ 10 ] Baker, K H, Herson, D S. Bioremediation[ M]. New York: McGraw – Hill, 1994.

[ 11 ] Sutherson, S S. Remediation Engineering: Design Concepts[ M]. Boca Raton :CRC Press, 1997.

[ 12 ] VAL H Smith, et al. Application of resource-ratio theory to hydrocarbon biodegradation[ J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 ( 21): 3386– 3395.

[ 13 ] M E Zappi, BA Rogers, et al. Bioslurry treatment of a soil contaminated with low concentrations of total petroleum hydrocarbons[ J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 46( 1): 1– 12.

[ 14 ] 许华夏, 等. 生物泥浆反应器中多环芳烃微生物降解调控因子研究[ J]. 生态学杂志, 2001, 20( 2): 23 – 26.

[ 15 ] Puskas, K, et al. Remediation of oil-contaminated sandy soil in a slurry reactor[ J]. Environment International, 1995, 21 ( 4): 413– 421.

[ 17 ] Shen, Chun Fang, et al. Fate of explosives and their metabolites in bioslurry treatment processes[ J]. Biodegradation, 1998, 8 ( 5): 339– 347.

[ 18 ] Hiltrud Lenke, et al. Biological treatment of TNT-contaminated soil. 2 Biologically induced immobilization of the contaminants and full-scale application[ J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 ( 13): 1964– 1971.

[ 19 ] 陈坚. 环境生物技术[ M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 324 – 325.

[ 20 ] Bauer J E, Capone D G. Effects of co-occurring aromatic hydrocarbons on degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment slurries[ J]. Appl. Environ. Microbiol. , 1988, 54( 7): 1649– 1655.

[ 21 ] 巩宗强, 等. 几种芳香化合物对苯并芘在泥浆反应器中降解的影响[ J]. 环境科学, 2002, 23( 6): 69– 73.

[ 22 ] Herbes S E, Schwall L R. Microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine and petroleum-contaminated sediments[ J]. Appl. Environ. Microbiol. , 1978, 35: 306– 316.

[ 23 ] Boopathy, R, Manning, J. Surfactant-enhanced bioremediation of soil contaminated with 2, 4, 6- trinitrotoluene in soil slurry reactors[ J]. Water Environment Research, 1999, 71 ( 1): 119– 124.

[ 24 ] Kommalapati, R R, et al. Aqueous solubility enhancement and desorption of hexachlorobenzene from soil using a plant-based surfactant[ J]. Water Research, 1997, 31 ( 9): 2161– 2170.

[ 25 ] Villemur, R, et al. Two-liquid-phase slurry bioreactors to enhance the degradation of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[ J]. Biotechnology Progress, 2000, 16 ( 6): 966– 972.

[ 26 ] P Y Yeung, et al. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil as affected by heating and forced aeration[ J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26 ( 6): 1511– 1516.

[ 27 ] Sandvik S, Lode A, Pederson T A. Biodegradation of oily sludge in Norwegian soils[ J]. Appl. Microbiol. Biotechnol. , 1986, ( 23): 297– 301.

[ 28 ] Song, H G, Wang, X, Bartha, R. Bioremediation potential of terrestrial fuel spills[ J]. Appl. Environ. Microbiol. , 1990, ( 56): 652– 656.

[ 29 ] Dibble, J T, Bartha, R. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge[ J]. Appl. Environ. Microbiol. , 1979, ( 37): 729– 739.

[ 30 ] VISITT Version 3. 0 USEPA Report Number: EPA 542– R– 94– 003[ R]. Diskettes, EPA/542/F– 93/001, 1994.

[ 31 ] Woodhull, P M, Jerger D E. Bioremediation using a commercial slurry-phase biological treatment system: site-specific applications and costs[ J]. Remediation, 1994, summer: 353– 362.

[ 32 ] Molnaa, BA, RB Grubbs. Bioremediation of petroleum contaminated soils using a microbial consortia as inoculum. Solmar[ R]. Corporation Marketing Literature, 1989.

[ 33 ] Brox, G H, D E Hanify. Bioremediation of hazardous wastes in a slurry reactor– the EIMCO biolift reactor [ A]. 5th Annual Bioprocess Engineering Program Symposium[ C]. Atlanta, Georgia, 1991.

[ 34 ] Gas Research Institute. Cutting the Cost of Soil Cleanup With Bioremediation[ J]. Gas Research Institute Digest, 1993, 16 ( 3): 295– 307.