

添加剂对生物滴滤器处理高温苯系物气体的强化效果

张长平*, 杜玲改, 卢雨奇, 曹自青

(河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)

摘要:为了探究高温条件下净化 VOCs 的可行性, 对生物滴滤器处理高温苯系物气体进行了研究。以苯、甲苯、二甲苯为挥发性有机物, 在高温条件下, 通过实验选出最合适的添加剂及其添加浓度, 探究了添加剂对生物滴滤器处理高温苯系物气体的强化效果。实验结果表明, 在进气温度为 60°C 的条件下, 选择的 2 种表面活性剂中吐温-20 对苯系物气体的去除效果较好, 选择的 7 种金属离子中 Mn^{2+} 的促进效果最明显。当进气口质量浓度为 $1\ 000\ mg/m^3$ 、停留时间为 240 s 时, 添加 50 mg/L 的吐温-20 和 35 mg/L 的 Mn^{2+} 使苯系物气体的去除效率达到最高, 为 91.7%, 去除能力为 $14.9\ g/(m^3 \cdot h)$ 。

关键词:生物滴滤器; 苯系物; 表面活性剂; 金属离子; 高温

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0107-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.024

Enhancement effect of additives on treatment of high temperature benzene series gases by biotrickling filter

ZHANG Chang-ping*, DU Ling-gai, LU Yu-qi, CAO Zi-qing

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: In order to investigate the feasibility of purifying VOCs under high temperature conditions, the treatment of high temperature benzene series substances gases by biotrickling filter is studied. Using benzene, toluene and xylene as representatives of volatile organic compounds, the most suitable additive and its adding concentration are selected and determined by experiments under high temperature, and the enhancement effect of additives on the treatment of high temperature benzene series substances gases by biotrickling filter is studied. Experimental results show that under the condition that the temperature of inlet gases is 60°C, the effect of Twain-20 surfactant on the removal of benzene series substances gases is better than another selected surfactant, and Mn^{2+} exhibits the most obvious promotion effect among the seven selected metal ions. When the inlet concentration is $1\ 000\ mg \cdot m^{-3}$, the residence time is 240 s, the adding amount of Twain-20 is $50\ mg \cdot L^{-1}$ and the adding amount of Mn^{2+} is $35\ mg \cdot L^{-1}$, the removal efficiency of benzene series substances gases can reach the highest, 91.7%, and the removal ability can be $14.9\ g/(m^3/h)$.

Key words: biological filter; benzene series substances; surfactant; metal ion; high temperature

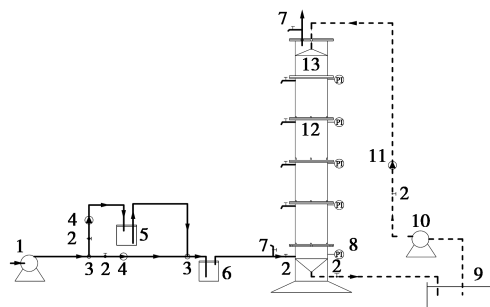
挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)对环境及人体会产生严重危害。生物法降解 VOCs 的优势明显, 尤其是生物滴滤器(Biotrickling-filter, BTF), 适用于处理高负荷有机污染物。对于用生物法处理高温气体, 国外已有相关的报道^[1-3], 但是国内对生物滴滤器在高温条件下处理 VOCs 的研究较少, 近几年研究方向逐渐向中高浓度的 VOCs 进行探索。因此, 考察高温条件下净化 VOCs 的可行性, 对工业上采用生物法处理高温废气中的 VOCs 进行探讨具有其意义。添加合适的化学试剂可以强化生物滴滤器的去除效果, 改进传统生物反应器中的不足, 找到一种针对高温、高浓度疏水性 VOCs 的高效处理方法。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置与流程

实验所用生物滴滤器由透明有机玻璃制成, 塔

直径为 120 mm, 填料层每层高度为 150 mm, 共 4 层。滴滤塔内部填有填料, 实验采用的是气液逆流操作, 营养液从塔顶流下, 从塔底流出, 废气由塔底进入, 由塔顶排出。实验装置工艺流程如图 1 所示。



1—电磁式空气压缩机; 2—阀门; 3—三通; 4—空气玻璃转子流量计; 5—“三苯”发生瓶; 6—气体混合瓶; 7—进气出气取样口; 8—U 型压力计; 9—循环液; 10—JIEKE 磁力泵; 11—液体玻璃转子流量计; 12—生物滴滤塔; 13—喷淋头

图 1 生物滴滤塔工艺流程图

1.2 目标污染物

苯(C₆H₆)、甲苯(C₇H₈)、二甲苯(C₈H₁₀)为最常见的苯系物,选择苯、甲苯、二甲苯作为目标污染物具有一定的代表性。本实验中采用的模拟气体为“三苯”的混合液,混合体积比为 1:1:1。

1.3 微生物菌种来源

菌种为天津市双口镇垃圾填埋厂垃圾渗滤液处理的活性污泥中的混合菌群。

1.4 填料

所用填料为网状聚氨酯海绵(10 Pores Per Inch,PPI,宜兴市浩洋海绵制品有限公司生产)。聚氨酯生物海绵填料因其多孔通透结构大大提高了产品比表面积,有利于接种微生物的大量繁殖,挂膜量大且挂膜时间短。同时,其还具有切割气泡能力强、空间体积利用率大、无死区等优点,是当前生物处理技术中微生物载体最理想的产品^[4-5]。

1.5 实验方法

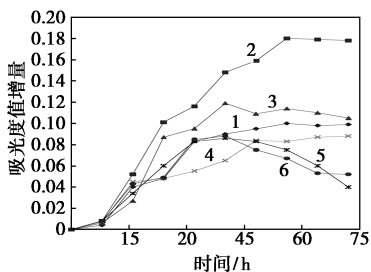
气相色谱仪(Bruke 450-GC Galaxie)及色谱柱(BR-SWax,30 m×320 μm ID×0.5 μm)和氢火焰离子化检测器(FID)均为德国布鲁克科技有限公司生产。微生物相用 722 型可见分光光度计及光学显微镜观察。

2 实验结果与分析

2.1 表面活性剂对微生物生长的影响

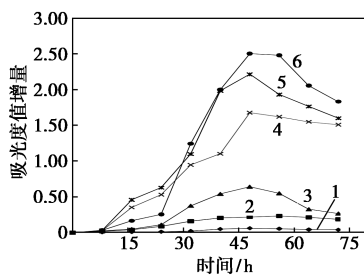
在进气温度为 60℃ 下,0、50、100、250、500、1 000 mg/L 表面活性剂吐温-20 和曲拉通 X-100 对微生物生长的影响分别如图 2 和图 3 所示。虽然添加各个质量浓度的表面活性剂后微生物的生长规律仍然与微生物正常生长规律相符,但是从图中可以看出,添加表面活性剂后对微生物的生长有明显的促进作用。

从图 2 中可以看出,吐温-20 在 50 mg/L 时对微生物促进作用最明显。当质量浓度大于 50 mg/L



1—0 mg/L;2—50 mg/L;3—100 mg/L;4—250 mg/L; 5—500 mg/L;6—1 000 mg/L

图 2 吐温-20 对微生物生长的影响



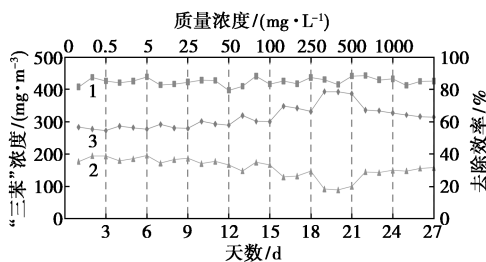
1—0 mg/L;2—50 mg/L;3—100 mg/L;4—250 mg/L; 5—500 mg/L;6—1 000 mg/L

图 3 曲拉通 X-100 对微生物生长的影响

时,对微生物的促进作用随着质量浓度的增大而降低,这是因为当吐温-20 的质量浓度小于其临界胶束浓度,其强化效果最好,当大于其临界胶束浓度时,对微生物的生长产生了一定的抑制作用。由图 3 可以看出,曲拉通 X-100 的质量浓度大于 250 mg/L 时,吸光度值显著增大且均大于 1。吸光度值偏大的原因是由于曲拉通 X-100 非离子表面活性剂的特性,其浊点温度与试验温度 60℃ 接近,导致其溶解度降低,随着微生物的生长,溶液变浑浊。在生物滴滤塔中继续对比添加 2 种表面活性剂的去除效率,选出最适添加剂。

2.2 曲拉通 X-100 和吐温-20 在生物滴滤器中的强化效果

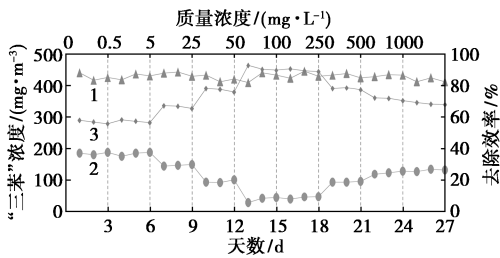
在生物滴滤器中添加不同质量浓度的曲拉通 X-100 和吐温-20,进气质量浓度为 400 mg/m³,停留时间为 160 s,每个质量浓度运行 3 d。前 3 d 为不添加表面活性剂时的去除效果,每个质量浓度依次进行。添加曲拉通 X-100 和吐温-20 时的运行效果分别如图 4、图 5 所示。



1—进口浓度;2—出口浓度;3—去除效率

图 4 曲拉通 X-100 对苯系物的去除效果

不添加表面活性剂时,2 组实验的去除效率均为 55%左右,去除量为 5.2 g/(m³·h)。添加曲拉通 X-100 时,随着质量浓度的不断增大,去除效率逐渐提高。在质量浓度为 250 mg/L 时,“三苯”的去除效率达到最高,约为 78%,去除量为 7.3 g/(m³·h)。之后随着曲拉通 X-100 质量浓度的增大,“三苯”的



1—进口浓度;2—出口浓度;3—去除效率

图5 吐温-20对苯系物的去除效果

去除效率反而下降。这是因为在不同质量浓度下,曲拉通 X-100 担任的角色不同,在低质量浓度时,主要发挥其表面活性剂的促溶作用,高质量浓度时又转化成优势碳源被微生物利用,不利于微生物对“三苯”的有效降解^[6]。添加吐温-20时,也得到与曲拉通 X-100 相同的趋势效果。当质量浓度小于 50 mg/L 时,随着质量浓度的增大,去除效率逐渐增大,在 50 mg/L 时去除效率达到最高,约为 92% 左右,去除量为 8.6 g/(m³·h)。之后随着质量浓度的增大,去除效果逐渐下降。因此,吐温-20 的最适添加质量浓度为 50 mg/L,与吐温-20 对微生物促进效果的最适添加量一致。吐温-20 比曲拉通 X-100 的去除效果更明显。

2.3 添加金属离子的选择

金属离子主要是通过对微生物细胞内的酶产生作用进而影响微生物的活性,有些金属离子是微生物细胞中各种金属蛋白酶、Cu(Zn)-超氧化物歧化酶、碳酸酶、醇脱氢酶等的辅助因子,是组成这些酶不可或缺的部分^[7-8];而有些金属是腺嘌呤核苷酸酶、水解酶的激活剂,能在特定的反应中激活他们的活性^[9]。微生物的代谢活动均需要在酶的参与下才能正常进行,因此金属离子的适量存在可以刺激微生物的活性增加。

选择 7 种微生物所需的金属离子,考察其对微生物生长的促进程度。研究发现,在考察范围内,最适浓度下的金属离子均对微生物有一定的促进作用^[10]。由于每种金属离子对微生物活性的作用位点不同,因此对微生物活性促进的程度大小也不同,通过吸光度实验得到的吸光度值增量的曲线也各不相同。几种金属离子的最大吸光度的增量对比如表 1 所示。

表 1 添加金属离子后微生物培养液吸光度增量的对比

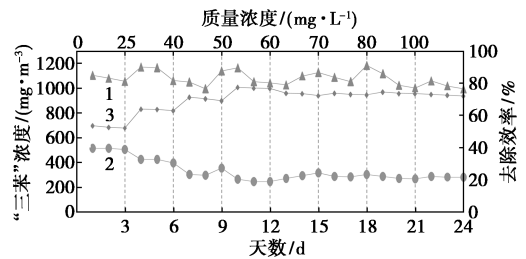
金属离子	钙	铁	锰	镁	锌	钴	铜
吸光度值增量	0.342	0.081	0.441	0.099	0.192	0.028	0.200

由表 1 可以看出,金属离子 Mn²⁺ 对微生物活性的促进作用最明显,吸光度值的增量最高,为 0.441,因此选择 Mn²⁺ 作为金属离子添加剂,其他几种金属离子根据营养液组成的添加量进行添加,以保证微生物对微量金属元素的需求。

2.4 添加剂的用量优化

2.4.1 吐温-20 的用量优化

根据图 5 可以看出,在进气质量浓度为 400 mg/m³ 时,去除效率较高的表面活性剂区间为 25~100 mg/L,因此在这一区间继续进行研究。将进气质量浓度提升至 1 000 mg/m³,停留时间改为 240 s,分别对质量浓度为 0、25、40、50、60、70、80、100 mg/L 的吐温-20 进行生物滴滤器运行实验的操作,去除效率如图 6 所示。



1—进口浓度;2—出口浓度;3—去除效率

图6 吐温-20对高浓度苯系物的去除效果

从图 6 可以看出,当吐温-20 的质量浓度为 50 mg/L 时去除效率达到最高,为 77.4%,去除量达到 13.3 g/(m³·h);当质量浓度大于 50 mg/L 后,去除率虽然下降了,但均在 70% 左右。这是因为非离子表面活性剂的溶解度随着温度的增大而减小,并且随着温度的升高,吐温-20 的临界胶束浓度值也逐渐减小。在 25℃ 时吐温-20 的临界胶束浓度为 73.68 mg/L,在本实验中进气口的气体温度为 60℃,出气口温度为 42℃ 左右,所以在本实验中吐温-20 的临界胶束浓度小于 73.68 mg/L,而 50 mg/L 的吐温-20 在临界胶束浓度值附近,所以对菌种吸附和促进 VOCs 降解作用最为显著^[11],所以,吐温-20 的最适添加质量浓度为 50 mg/L。

2.4.2 Mn(II) 的用量优化

在添加 50 mg/L 吐温-20 的基础上,探究 Mn²⁺ 的最适添加质量浓度。当进气质量浓度为 1 000 mg/m³,停留时间为 240 s,依次添加质量浓度为 0、0.5、5、10、25、50、100 mg/L 的 Mn²⁺,每个质量浓度运行 3 d,去除效率的变化情况如图 7 所示。

不添加 Mn²⁺ 只添加吐温-20 时的去除效率稳定在 77% 左右,去除量达到 13.3 g/(m³·h)。随着

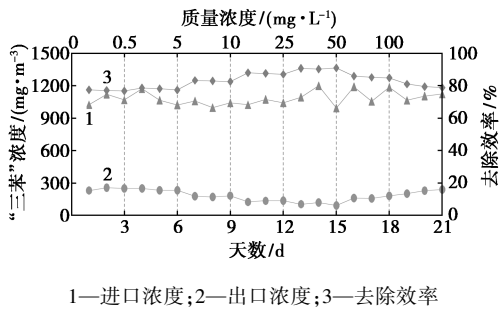


图 7 生物滴滤塔中添加 Mn^{2+} 后对苯系物的去除效果

Mn^{2+} 质量浓度的增大, 去除效率先增大后减小, 在 25 mg/L 时去除效果最高为 90.6% 。这是因为表面活性剂吐温-20 不仅可以增强 VOCs 的水溶性, 提高其从气相转移到液相的传质速率, 还能够增强微生物的活性, 提高其对 VOCs 的分解利用能力, 与 Mn^{2+} 促进微生物活性起到协同的作用; 当质量浓度大于 25 mg/L 后, 去除效率的开始降低。这是因为高浓度的金属离子导致一些对微生物生命活动起重要作用的蛋白质的变性, 进而导致微生物的各项代谢活动受阻, 甚至丧失了繁殖能力。

从图 7 中可以看出, 促进效果最明显的区间为 $25\sim 50\text{ mg/L}$, 为了进一步确定 Mn^{2+} 的最佳添加量, $15, 20, 30, 35, 40\text{ mg/L}$ 和 45 mg/L 的 Mn^{2+} 被引入生物滴滤塔中, 其去除效率如图 8 所示。

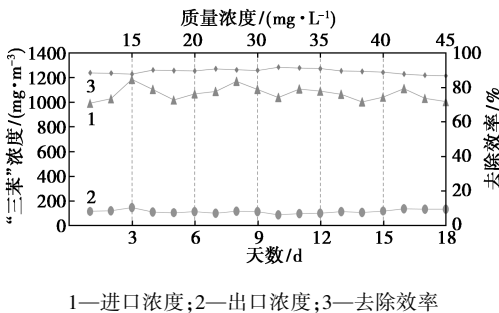


图 8 Mn^{2+} 对生物滴滤塔处理效果的影响

由图 8 中可以看出, 当 Mn^{2+} 的质量浓度为 35 mg/L 时, 去除效率最高为 91.7% , 去除量达到 $14.9\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 因此选择 Mn^{2+} 的最适添加质量浓度为 35 mg/L 。

3 结论

通过对生物滴滤器使用的添加剂进行研究, 主要得出以下几个结论:

(1) 对吐温-20 和曲拉通 X-100 在不同浓度下的吸光度值的增量进行测定的结果表明, 吐温-20

和曲拉通 X-100 在考察范围内对微生物的生长都有促进作用。将两者分别引入到生物滴滤塔中, 吐温-20 比曲拉通 X-100 的去除效果更明显, 更适用于本实验的研究。

(2) 通过吸光度实验得出金属离子对微生物活性促进效果的排序依次为 $Mn^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+}$, 其中 Mn^{2+} 促进作用最明显, 吸光度值增量最高。因此, 选择 Mn^{2+} 作为金属离子添加剂。

(3) 在进气质量浓度为 $1\ 000\text{ mg}/\text{m}^3$, 停留时间为 240 s , 进气口温度为 60°C 的条件下, 用吐温-20 作表面活性剂的添加剂, 添加 50 mg/L 的吐温-20 时, 去除效果最佳, 达到 77.4% , 去除量达到 $13.3\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。在此基础上继续添加 Mn^{2+} , 在 Mn^{2+} 质量浓度为 35 mg/L 时的去除效率达到最高值 91.7% , 去除量为 $14.9\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

参考文献

- [1] Cox H H J, Homsaaxton T, Shareefdeen Z, *et al.* Thermophilic biotricklingfiltration of ethanol vapors [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(12): 2612-2619.
- [2] Kong Z, Farhana L, Roberta R, *et al.* Treatment of volatile organic compounds in a biotricking filter under thermophilic condition [J]. *Environ Sic Technol*, 2001, 35(21): 4347-4352.
- [3] Matteau Y, Ramsay B. Active compost biofiltration of toluene [J]. *Biodegradation*, 1997, 8: 135-141.
- [4] Moe W M, Irvine R L. Polyurethane foam for biofiltration; Operation and performance [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(9): 826-832.
- [5] Moon C, Lee E Y, Park S. Biodegradation of gas-phase styrene in a high-performance biotrickling filter using porous polyurethane foam as a packing medium [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15(3): 512-519.
- [6] 王璐. 表面活性剂 Tween-20 及 Zn(II) 强化生物滴滤器处理有机废气的性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [7] Yang P, Gao F. Principles of biological abiochemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 9-12.
- [8] Wei Y B. Physiology of microbes [M]. Beijing: Higher Education Press, 1989: 20-35.
- [9] Saralaya V, Bhat G, Kamath A, *et al.* Effect of trace elements on surface hydrophobicity and adherence of Escherichia coli to uroepithelial cells [J]. *Indian Journal of Experimental Biology*, 2004, 42(7): 681-685.
- [10] 寇明旭, 刘全阳. 金属离子对活性污泥微生物影响研究进展 [J]. *山西建筑*, 2007, 33(5): 176-177.
- [11] Zhang D, Zhu L Z. Effects of Tween 80 on the removal, sorption and biodegradation of pyrene by Klebsiellaoxytoca PYR-1 [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164: 169-174. ■