

基于混菌体系生物滴滤系统 净化甲苯废气的研究

赵德喜^{1,6}, 刘铭辉^{2,3,4*}, 李苏航⁵, 朱银壮⁵, 贾晓强⁵

(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459;

2. 中海油能源发展股份有限公司北京安全环保工程技术研究院, 天津 300457;

3. 中海油节能环保服务有限公司, 天津 300457; 4. 中海石油环保服务(天津)有限公司, 天津 300457;

5. 天津大学化工学院生物工程系, 天津 300354; 6. 中联煤层气有限责任公司, 北京 100016)

摘要:以纳米活性陶瓷球为生物滴滤塔填料,利用基因工程改造大肠杆菌和铜绿假单胞菌为底盘菌进行挂膜,结合物理吸附开展生物滴滤系统净化甲苯废气的研究。结果表明,混菌体系在含甲苯培养基中生长良好,且大肠杆菌与铜绿假单胞菌不形成竞争,二者相互利用、相互促进;当生物滴滤系统运行 96 h 时,生物滴滤塔去除率可达 96.7%,总去除率可达 97.2%。

关键词:生物滴滤塔;甲苯废气;大肠杆菌;铜绿假单胞菌

中图分类号:X701.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0167-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.032

Purification of toluene-containing waste gas by biological trickling filter system based on a mixed bacteria system

ZHAO De-xi^{1,6}, LIU Ming-hui^{2,3,4*}, LI Su-hang⁵, ZHU Yin-zhuang⁵, JIA Xiao-qiang⁵

(1. Tianjin Branch, CNOOC China Limited, Tianjin 300459, China; 2. Beijing Research Institute of Engineering and Technology for Safety and Environmental Protection, CNOOC Energy Technology & Services Ltd., Tianjin 300457, China; 3. CNOOC Energy Conservation and Environmental Protection Service Co., Ltd., Tianjin 300457, China; 4. China Offshore Environmental Service Ltd., Tianjin 300457, China; 5. Department of Bioengineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China; 6. China United Coal Bed Methane Co., Ltd., Beijing 100016, China)

Abstract: Nano active ceramic ball is used as the filler of trickling tower, the genetically engineered *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa* are used as the baseplate bacteria to hang the membrane, and the biological trickling filter system combined with activated carbon physical adsorption is employed to purify toluene-containing waste gas. Research results show that the mixed bacteria system grows well in the toluene-containing culture medium and can effectively achieve the degradation of toluene. There is no competition between *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa*, they utilize and promote each other. The removal rate of toluene by the biological trickling filter tower can reach 96.78% and total removal rate of toluene can reach 97.19% after the biological trickling filter system has run for 96 hours.

Key words: biological trickling tower; toluene-containing waste gas; *Escherichia coli*; *Pseudomonas aeruginosa*

船舶发动机和海上钻井平台上的动力设备往往会排放出大量挥发性有机物(VOCs),包含大量的脂肪族和芳香族有机化合物,其中芳香族是一类较难处理的有机物^[1]。作为单环芳香族有机化合物代表之一的甲苯可侵害血液、皮肤和神经系统,对生命健康和大气环境具有重大威胁。《GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准》中明确指出甲苯的最高允许排放质量浓度为 60 mg/m³^[2]。目前,甲苯废气治理一般分为化学法、物理法和生物法 3 种,物理化学法主要包括冷凝吸附和吸收、催化燃烧、等离子体

法。生物法主要包括生物过滤池、生物滴滤塔和生物洗涤池等^[3]。为了提升甲苯降解效率,许多研究者将这些处理技术联合使用。

生物法处理甲苯废气因其成本低廉、降解率高且无二次污染,已成为当今环保领域的研究热点之一^[4]。在船舶和海上平台的特殊工况以及海洋环境的环保要求下,生物法治理甲苯废气已成为海上(offshore)废气治理的主流方案。高亭等^[5]通过生物滴滤系统对模拟甲苯废气进行降解,探究了多种因素对甲苯去除率的影响,甲苯去除率最高可达

收稿日期:2021-05-29;修回日期:2022-03-22

基金项目:天津市自然科学基金(17JCYBJC43200)

作者简介:赵德喜(1972-),男,硕士,高级工程师,研究方向为海洋石油勘探开发,zhaodx@cnooc.com.cn;刘铭辉(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为海洋石油环境保护,通讯联系人,liumh15@cnooc.com.cn。

95%左右,净化效果良好。曹旭^[6]以废榛子壳和废核桃壳为生物滴滤塔填料对甲苯废气进行净化处理,并对生物滴滤塔的工艺参数进行优化,结果表明,当进气质量浓度低于 600 mg/m^3 时,净化效果较好。生物法处理 VOCs 的关键因素是微生物菌种^[7],一般为细菌、真菌等。王灿等^[8]探究了白腐真菌生物过滤塔对氯苯的降解情况。贺赞^[9]研究了基因工程混合菌对于多环芳烃菲的处理情况,表明工程 *E. coli* HY1 和 *P. aeruginosa* PH2 组成的人工混菌体系比野生菌对于菲的降解更具效果。

针对海上钻井平台及船舶尾气处理的不便性,笔者自主设计了生物滴滤塔,并与物理吸附结合,开发生物滴滤系统,利用本实验室基因工程化大肠杆菌和铜绿假单胞菌构建混菌体系作为底盘菌进行挂膜,对甲苯废气进行降解净化处理。

1 材料与试剂

1.1 菌株及来源

实验所用甲苯降解菌株为天津大学化工学院生物工程系基因工程改造的大肠杆菌 (*E. coli* HY1) 和铜绿假单胞菌 (*P. aeruginosa* PH2)^[9]。

1.2 培养基

LB 培养基:蛋白胨 10 g/L , 酵母粉 5 g/L , NaCl 5 g/L , pH 为 $7.0 \sim 7.2$ 。

改进无机盐和微量元素培养基: NH_4NO_3 1 g/L , K_2HPO_4 1 g/L , KH_2PO_4 1 g/L , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g/L , CaCl_2 0.02 g/L , FeSO_4 0.05 g/L , 酵母粉 0.02 g/L , pH 为 7.2 。

2 实验方法

2.1 菌种的培养与驯化

从甘油管中各吸取 0.1 mL 大肠杆菌菌液与铜绿假单胞菌液接种至含有 5 mL LB 培养基的试管中,在 37°C 、 220 r/min 条件下进行活化,取活化培养液接种在 100 mL LB 培养基中,在 37°C 、 220 r/min 条件下培养至对数生长期,取一定量培养液于 8000 r/min 下离心 10 min ,弃掉上清液,用无菌改良无机盐培养基洗涤菌体 3 次,用无菌改良无机盐培养基稀释菌体制成菌液, -4°C 保存备用。同时分别取 1 、 5 、 10 、 15 、 20 mg 甲苯试剂加至 100 mL 改良无机盐培养基中,将富集完成的基因工程大肠杆菌和基因工程铜绿假单胞菌加以以甲苯为唯一碳源的培养基中进行驯化,第 1 次驯化时间为 5 d ,共进行 3 次驯化,将驯化完成的大肠杆菌与铜绿假单

胞菌保存至甘油管中。

2.2 微生物生长曲线的测定

不同培养时间取一定量菌液稀释合适倍数后,利用紫外分光光度计测量其 OD_{600} 值,绘制不同甲苯浓度下微生物生长曲线。

2.3 甲苯降解曲线的测定

对不同培养时间抽取液相样品进行离心,用液相色谱测定上清液中甲苯浓度。甲苯气体的质量分数采用日立高效液相色谱自动进样检测,紫外检测器,波长为 254 nm ,色谱柱为 C18,溶剂 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=7:3$,甲苯保留时间为 9.467 min 。

2.4 微生物营养液的配制

从甘油管中取 0.1 mL 驯化完成的大肠杆菌菌液和铜绿假单胞菌液接种至含有 5 mL LB 培养基的试管中,在 37°C 、 220 r/min 条件下培养 24 h ,生成发酵种子液,将发酵种子液分别以 2% 接种量接种至含有 200 mL LB 培养基的摇瓶中,大肠杆菌和铜绿假单胞菌接种体积比为 $3:1$,总计培养基体积为 4 L ,发酵 48 h 后,倾倒至培养液循环槽中,以 10 L/h 的流速维持 4 h 的运转,使营养液充满整个滴滤塔。

2.5 生物滴滤系统实验装置及流程

生物滴滤系统分为气体发生区、生物滴滤塔、物理吸附区和尾气回收区。具体包括气体发生装置、混气装置、滴滤塔本体、尾气回收装置、蠕动泵驱动系统、循环营养液系统等几个部分。实验装置如图 1 所示。

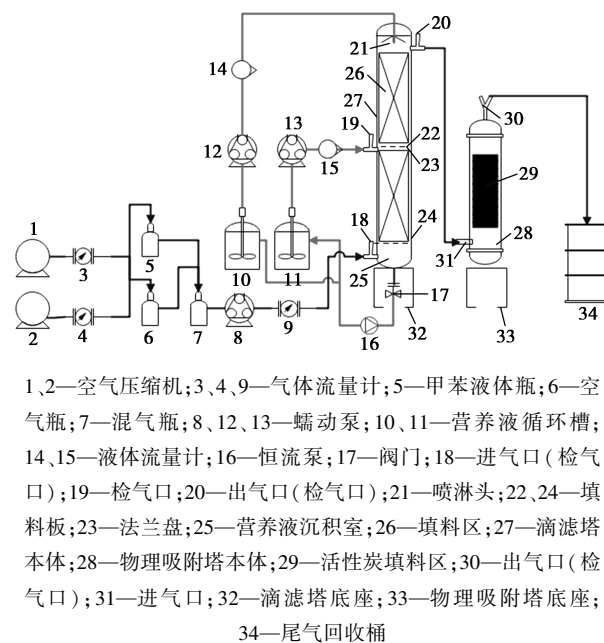


图 1 生物滴滤系统实验流程示意图

生物滴滤塔总高 1570 mm 、内径 180 mm ,由亚

克力板制成。共分为上下2层填料层,每层填料层700 mm(2×700 mm),均有生物填料,每层填料由筛板隔开,筛板开孔率可达80%。在每层的顶部设有喷淋头,每个循环池体积为2 L,池内的营养液进入出水管并不断升高,通过进水管和蠕动泵输送至相应喷淋区上方的喷淋头。为避免上下两层菌液在滴落过程中造成塔内营养液分布不均匀等情况,分别从滴滤塔顶部和中部设立2个进水口,营养液可分别从滴滤塔中部和顶部的喷淋头滴落,不断下落覆盖已装填在滴滤塔中的填料,当营养液滴落充满整个底部沉积室,打开滴滤塔底部阀门,同时启动恒流泵,使营养液再次回到循环槽中,流速为10 L/h,并维持约4 h的运转,营养液每隔4 d更换1次。气体发生区采用空气吹吸的方式将甲苯气体与空气进行混合作为生物降解目标气体并吹送至生物滴滤塔,混合气体自下而上充分与菌液填料接触,并从滴滤塔顶部排出进入物理吸附区。所述物理吸附区内填充活性炭,针对首次生物处理的甲苯废气进行二次吸附,并从顶端排气口排出进入最终的尾气回收桶中,利用尾气回收装置,根据有机溶剂相似相溶原理,将处理后含甲苯气体通过甲醇被吸收,避免直接排放造成大气污染。实验装置具体参数如表1所示。

表1 滴滤塔基本参数

填料塔	生物滴滤塔	物理吸附塔
塔高/mm	1570	1120
塔径/mm	180	180
层数	2	1
每段容积/L	17.8	28.5
总容积/L	35.6	28.5
塔高与塔径比	8.72:1	6.22:1
填料	陶瓷球	活性炭

2.6 甲苯降解分析

将空气泵通入甲苯生成瓶中产生甲苯混合气,由于甲苯浓度较高而与另一股空气在缓冲罐中混合,以得到低浓度的甲苯废气,甲苯浓度由流量计控制。模拟废气通入滴滤塔前,先向塔中通24 h空气,以活化菌体并使液相中氧浓度接近饱和值。利用本实验室改造过的大肠杆菌和铜绿假单胞菌为底盘菌配置营养液,利用蠕动泵将营养液推进至滴滤塔中,采用双层滴滤的高效操作使滴滤塔内废气与菌液快速达到气液平衡且均匀稳定。由于菌液不断

下落积累,致使滴滤塔底部液体浓度远高于顶端浓度,使废气在刚刚进入塔底便被大部分吸收降解。

模拟废气从底部通入滴滤塔,其表观气速为0.0075~0.0200 m/s,经过塔内初始质量浓度为3.7 g/L的游离菌的吸收降解,从顶部排出。在气体进口和出口以及液高0.5 m处设取样点,每隔24 h取样,样品密封于医用注射器中。甲苯废气的气体浓度采用河南省保时安电子科技有限公司生产的BH-90型号便携式苯气体检测仪(苯气体检测仪)进行检测。

生物滴滤系统具体运行参数如表2所示。

表2 生物滴滤系统具体运行参数

项目	数值
表观气速/(m·s ⁻¹)	0.0075~0.0200
进气口甲苯质量浓度/(mg·m ⁻³)	123.29~357.20
营养液流速/(L·h ⁻¹)	10
营养液循环时间/h	4
运行时间/h	96

甲苯去除率计算式为:

$$\text{生物去除率} = [(\text{入口气体浓度} - \text{出口气体浓度}) / \text{入口气体浓度}] \times 100\%$$

$$\text{总去除率} = [(\text{入口气体浓度} - \text{尾气排放口浓度}) / \text{入口气体浓度}] \times 100\%$$

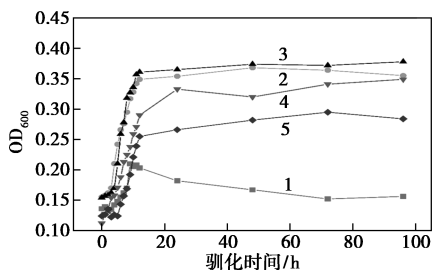
$$\text{物理吸附率} = [(\text{出口气体浓度} - \text{尾气排放口浓度}) / \text{出口气体浓度}] \times 100\%$$

3 结果与分析

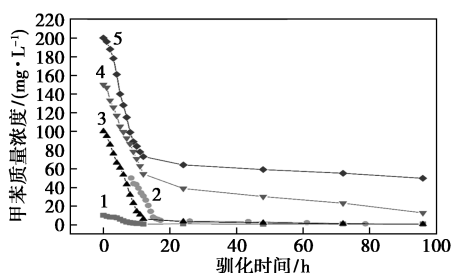
3.1 菌种驯化结果

经基因工程改造的大肠杆菌和铜绿假单胞菌均可在含有以甲苯为唯一碳源的无机盐培养基中生长,表明该混菌体系可应用于单环物质甲苯的降解中。由于甲苯物质具有挥发性,在菌种驯化过程中,采用摇瓶密封的方式,避免甲苯的流失,使摇瓶内部形成气液稳定的环境。不同甲苯质量浓度微生物生长曲线如图2(a)所示,由于甲苯作为唯一碳源,微生物生长与甲苯降解相关联,低质量浓度甲苯导致碳源逐渐缺失,继而影响微生物生长;而高质量浓度甲苯的添加对于微生物生长具有一定抑制作用,在含有10 mg甲苯试剂的无机盐培养基中,菌体生长情况最佳。相应甲苯降解曲线如图2(b)所示。甲苯作为碳源被微生物利用而降解,在96 h驯化结束时,在含有10 mg甲苯试剂的无机盐培养基中,已无法检测出甲苯,因此,工程改造的大肠杆菌和铜绿假

单胞菌混菌体系可有效实现甲苯降解。



(a) 不同甲苯质量浓度微生物生长曲线



(b) 不同甲苯质量浓度甲苯降解曲线

1—10 mg/L; 2—50 mg/L; 3—100 mg/L; 4—150 mg/L; 5—200 mg/L

图 2 菌种驯化结果

3.2 生物滴滤系统净化甲苯验证

污染物降解率是生物滴滤塔挂膜启动情况的重要指标^[10]。本研究中,改善了气体进入滴滤塔的方式,由于气体流量较大,气体流速较快,在滴滤塔底部增加了液体沉积室,使营养菌液循环后沉积在滴滤塔底部,甲苯气体由气体混合区进入滴滤塔首先进入液体沉积室,使之与混合菌液充分接触吸收,大部分甲苯作为该混菌体系养料吸收降解。当通入甲苯气体质量浓度为 268.19 mg/m³ 时,生物滴滤系统运行 96 h 时,生物去除率可达 96.78%,总去除率达 97.19%,其不同运行时间甲苯去除率如表 3 所示。

表 3 不同运行时间的甲苯去除率

时间/h	0	24	48	72	96
生物去除率/%	0	57.82	68.91	79.20	96.78
总去除率/%	0	76.43	77.25	85.12	97.19
物理吸附率/%	0	44.11	26.84	28.47	12.86

生物物理联合处理技术对甲苯等难降解废气可实现有效深度处理,提高整体净化效果^[11]。在生物滴滤塔基础上引入物理吸附技术,针对未净化完成的甲苯废气实施二次吸附,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,进气口质量浓度为 268.19 mg/m³ 的甲苯气体经过生物降解和物理吸附的联合处理,在 72 h 时,出气口质量浓度及尾气排放质量浓度分别达到 55.78 mg/m³ 和 39.90 mg/m³,已满足国家《标

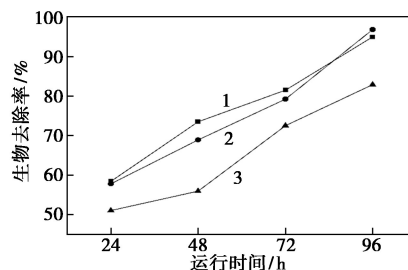
准大气污染物综合排放标准》甲苯的最高允许排放质量浓度 60 mg/m³; 在 96 h 时,出气口质量浓度及尾气排放质量浓度分别降低至 8.64 mg/m³ 和 7.53 mg/m³。为有效处理残余废气,在尾气排放口处增加尾气回收装置,确保无污染废气排放至大气中。

表 4 各取气口甲苯气体浓度检测

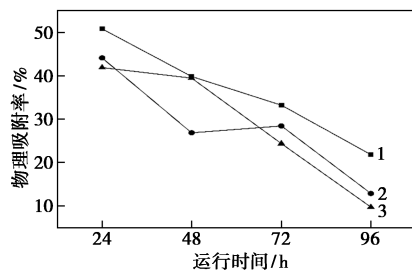
时间/h	0	24	48	72	96
进气口质量浓度/(mg·m ⁻³)	268.19	268.19	268.19	268.19	268.19
出气口质量浓度/(mg·m ⁻³)	0.00	113.12	83.38	55.78	8.64
尾气排气口质量浓度/(mg·m ⁻³)	0.00	63.22	61.00	39.90	7.53

3.3 甲苯净化效果

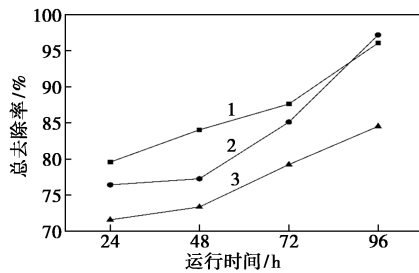
进一步考察了不同进气口甲苯质量浓度下生物滴滤系统的净化效果。生物去除率随运行时间的动态变化情况如图 3(a) 所示。由图 3(a) 中可以看出,由于生物滴滤塔出气口甲苯质量浓度随进气口甲苯质量浓度的增大而增大,当进气口甲苯质量浓度为 123.29 mg/m³ 和 268.19 mg/m³ 时,甲苯生物去除率在不同时间下变化很小。当进气口甲苯质量浓度为 357.20 mg/m³ 时,生物去除率与低质量浓度时相比有所下降,这主要是因为甲苯通入生物滴滤塔后,在低质量浓度时微生物对其有一定的去除效果,但随着进气口甲苯质量浓度的增加,生物滴滤塔降解能力自然下降,进而生物去除率降低。物理吸附塔的设置可有效去除生物滴滤塔未降解甲苯。物理吸附率随运行时间的动态变化情况如图 3(b) 所示。由图 3(b) 中可以看出,物理吸附塔由于本身吸附饱和度限制,当生物滴滤系统运行 96 h 后,进气口甲苯质量浓度的增大导致其承载负荷逐渐增加,物理吸附率相应下降。伴随系统运行,总去除率随运行时间的变化情况如图 3(c) 所示。生物滴滤塔在甲苯净化中发挥主要作用,物理吸附塔仍有利于促进整个系统的甲苯去除,但随着进气口甲苯质量浓度的增加,生物滴滤系统整体净化效果减弱。



(a) 生物去除率的变化情况



(b) 物理吸附率的变化情况



(c) 总去除率的变化情况

1—123.29 mg/m³; 2—268.19 mg/m³; 3—357.20 mg/m³

图3 不同进气口质量浓度甲苯去除率

4 结论

基于海上钻井平台和船舶尾气排放所开发的生物滴滤工艺的核心为生物降解与物理吸附,在生物降解部分,选择高效降解菌群构建并驯化甲苯混菌降解体系。以甲苯废气为模拟废气主要成分,利用本实验室工程化混菌体系实施降解,验证该生物滴滤系统的实施可行性,同时,针对海上船舶尾气的处理不便性进行滴滤系统的改进,使该生物滴滤系统不仅可以高效降解废气,同时可将该生物滴滤系统

的气体发生装置拆卸移接至实际废气排出口,同时可根据废气处理的实际情况,调节滴滤系统的大小及数量,故该生物滴滤系统具备可移动性,因此,应用前景较为广泛,但针对其生物滴滤系统运行情况、菌体挂膜情况等因素仍需进一步研究。

参考文献

- [1] 张鹤清,胡洪营,席劲瑛.6种挥发性有机物在甲苯驯化微生物中的好氧生物降解性能[J].环境科学,2003,(6):83-89.
- [2] 李尚.生物滴滤塔处理甲苯废气实验研究[D].合肥:合肥工业大学,2017.
- [3] 孙立,吴旭景.生物滴滤法净化VOCs气体的研究进展[J].广东化工,2016,43(11):138-139,134.
- [4] 范立维,童志权.生物滴滤塔处理低浓度CS-2废气的研究[J].化工进展,2005,(3):291-294.
- [5] 高亭,戴珏,关杰,等.生物滴滤系统处理模拟甲苯废气的研究[J].上海第二工业大学学报,2019,36(2):90-102.
- [6] 曹旭.基于生物质填料的生物滴滤塔对甲苯废气净化效果的影响[J].农业与技术,2017,37(13):175-176.
- [7] Chung Y C, Ho K L, Tseng C P. Two-stage biofilter for effective NH₃ removal from waste gases containing high concentrations of H₂S[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007,57(3):337-347.
- [8] 王灿,席劲瑛,胡洪营,等.白腐真菌生物过滤塔处理氯苯气体的研究[J].环境科学,2008,(2):500-505.
- [9] 贺赞.多环芳烃非降解人工双菌体系的构建及其代谢交流分析[D].天津:天津大学,2018.
- [10] 陈东之,缪孝平,欧阳杜娟,等.生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究[J].环境科学,2015,36(9):3168-3174.
- [11] Rene E R, Maria C Veiga, Kennes C. Combined biological and physicochemical waste-gas cleaning techniques[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2012,47(7):920-939. ■

(上接第166页)

- [10] 王云云,杨彬,张镇,等.自转向酸用缓蚀剂的研究与应用[J].钻井液与完井液,2017,34(5):96-99.
- [11] 郭昊.酸化自转向剂的合成与性能评价[D].大庆:东北石油大学,2016.
- [12] 王建青.普光气田暂堵转向酸压工艺现场适应性分析[J].内蒙古石油化工,2018,44(3):55-57.
- [13] Rabie A I, Gomaa A M, Nasr-El-Din H A. Reaction of in-situ-gelled acids with calcite: Reaction-rate study[J]. SPE Journal, 2011, 16(4):981-992.
- [14] 毛金成,王晨,张恒,等.阳离子VES转向酸体系的研制及性能评价[J].石油与天然气化工,2019,48(6):65-69.
- [15] Li Yongming, Deng Qi, Zhao Jinzhou, et al. Simulation and analysis of matrix stimulation by diverting acid system considering temperature field[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 170:932-944.
- [16] Tian H, Quan H, Huang Z. Polymeric and non-crosslinked acid self-thickening agent based on hydrophobically associating water-soluble polymer during the acid rock reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(36):47907.
- [17] 李瑶,王骁轲,周正鹏.低渗透油田压裂水平井生产动态分析[J].云南化工,2020,47(11):22-23.
- [18] 杨建梁,朱旭,何旭东.低渗透油田分层注水技术今后趋势[J].化工管理,2019,(32):210-211.
- [19] 李亚林,敬显武,鲁红升.碳酸盐岩气藏清洁转向酸的研究[J].精细石油化工进展,2015,16(4):9-11.
- [20] 于泽坤.酸化转向用季铵盐阳离子型表面活性剂的合成与评价[D].青岛:中国石油大学(华东),2015.
- [21] 胡景涛,刘平礼,胡刚,等.VES自转向酸存在的问题及解决对策[J].石油化工应用,2015,34(3):6-10. ■