

SDS 提高生物滴滤床净化氯苯废气的研究

刘强¹, 陈荣¹, Arowolo E. Babajide¹, 安太成², 傅家谟^{1,2}, 盛国英^{1,2}

(1. 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200072; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 以 ACOF 和陶粒作为生物滤床的填料, 利用 *P. putida* 净化气相中的氯苯, 并将十二烷基磺酸钠(SDS)添加于生物滴滤床的喷淋液中, 研究其对滤床处理氯苯废气效果的影响. 微生物静态培养结果表明, 当培养基中 SDS 浓度大于 35 mg/L 时, 对 *P. putida* 存在明显抑制作用. 在喷淋液中添加 25 mg/L 的 SDS, 有助于缩短滤床的适应期, 并提高稳态下滤床的性能. 对于填料为 ACOF 的情况, 喷淋液中的 SDS 最优添加浓度为 25 mg/L, 此时滤床的最大去除负荷为 234.7 g/(m³·h). 喷淋液中的 SDS 经过 5 d 的运行, 会有 18% ~ 20% 的损失, 但对滤床的性能没有明显影响.

关键词: 氯苯; 生物滴滤床; 十二烷基磺酸钠

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0295-05

Biotreatment of Chlorobenzene-Contained Waste Gas in Trickling Biofilters Enhanced by SDS

LIU Qiang¹, CHEN Rong¹, Arowolo E. Babajide¹, AN Tai-cheng², FU Jia-mo^{1,2}, SHENG Guo-ying^{1,2}

(1. Institute of Environment Pollution and Human Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Biofilters inoculated *P. putida* strain and packed respectively with ACOF and ceramic pellets were employed to purify the chlorobenzene contained gases. An anionic surfactant, sodium dodecyl sulfonate (SDS) was introduced to trickling liquid to investigate its effect on the performance of biofilters. The result of microorganism cultivation shows that the inhibition to *P. putida* will be occurred when the SDS concentration in culture medium exceeded 35 mg/L. Addition of SDS in trickling liquid at concentration of 25 mg/L reduce the acclimatization periods and improve the performance of biofilter at stable condition. For the ACOF biofilter, the optimum SDS addition concentration is 25 mg/L, and the maximum elimination capacity of 234.7 g/(m³·h) could be achieved. 18% ~ 20% of SDS in trickling liquid was lost after five days operation, but the lose could not reduce the efficiency of biofilter evidently.

Key words: chlorobenzene; trickling biofilter; sodium dodecyl sulfonate(SDS)

生物法净化有机废气是一项运行费用低、无二次污染的技术, 在净化含有挥发性有机物(volatile organic compound, VOC), 如苯^[1]、甲苯^[2]等和恶臭气体, 如 H₂S^[3]、NH₃^[4]等方面已经有了大量的研究. 由于大多数的 VOC 都是脂溶性的, 在水相中的溶解度有限, 而污染物降解菌对生存环境又要求具有一定的湿度, 填料的水含量对于滤床的净化效果有较大的影响^[5]. 因此, 在传统的生物法中, 憎水性 VOC 从气相到生物膜的传质过程中存在较大阻力. 为了解决这一问题, Kastner 等将水溶性的聚脂添加于喷淋液中, 用以改善滤床对正己烷废气的净化效果^[6]. Koutinas 等在生物洗涤塔前用植物油吸收二氯乙烯以降低负荷^[7]. Kim 等将可生物降解的非离子表面活性剂添加到喷淋液中提高滤床对三氯乙烯和四氯乙烯的净化能力^[8]. 基于表面活性剂具有亲水和亲脂基团, 可以降低液相的表面张力, 对难溶 VOC

具有增溶作用^[9], 本研究将阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDS)添加到生物滴滤床的喷淋液中, 分析其对滤床净化效率的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验的主要装置是 2 座直径为 150 mm 的生物滴滤床(有机玻璃), 填料层总高为 60 cm, 分为 6 个单元(每单元的填料层高度为 10 cm), 各单元之间用多孔板分隔, 以保证气流均匀分布.

实验流程如图 1 所示. 由压缩机吹出的空气一

收稿日期: 2006-03-31; 修订日期: 2006-05-31

基金项目: 上海市科委重点项目(052112032); 上海市教委青年科学基金项目(04AC107)

作者简介: 刘强(1978~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为空气污染控制, E-mail: qliu@staff.shu.edu.cn

路进入装有氯苯液体的储瓶,携带氯苯蒸气与另外一路混合后得到模拟废气.气体和含有各种营养物的喷淋液并流向下通过滤床.气相中氯苯的浓度可以通过调节进入氯苯气瓶的气体流量进行控制.

喷淋营养液的主要成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4.5 g/L, K_2HPO_4 3.3 g/L, CaCl_2 200 mg/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.9 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200 mg/L.除此之外,营养液中还含有微生物所必需的 Fe、Mn、Zn、Co、Ni 等微量元素.喷淋液的 pH 值控制在 7 左右.

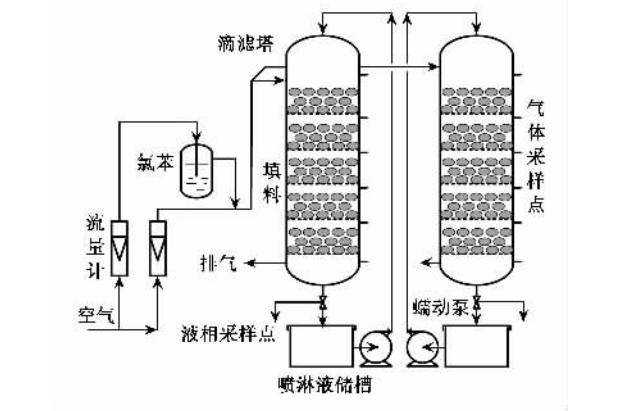


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the laboratory scale biotrickling filter

1.2 实验材料

本实验所采用的菌种为恶臭甲单胞菌 (*Pseudomonas putida* ATCC 1785),中国科学院微生物研究所提供,该菌株可以将氯苯彻底降解^[10].实验所用的滤床填料为活性炭纤维(activated carbon on fiber, ACOF),同济大学提供和陶粒(购自江西萍乡光华滤料公司).其主要性能参数见表 1 所示.

表 1 填料性能参数				
Table 1 Characteristic of packing material				
填料	外观	堆积密度 / $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	孔隙率
ACOF	黑色,大孔网状	87.5	> 700	0.91
陶粒	红色、多微孔	690	500	0.55

1.3 分析方法

气相中氯苯浓度采用气相色谱离子氢火焰 (HP5890) 进行分析.喷淋液相中的 pH 值用 pH 计 (PHS-3C, 上海雷兹公司) 进行分析.喷淋液中的 SDS 浓度采用亚甲基比色法(722 型可见分光光度计)进行测定^[11].

填料表面细菌的数量通过如下方法测定:取出一定量的填料于烧杯中,加入 100 mL 无菌水,用超声波清洗机清洗 10 min 后,采用血球计数板对菌

悬液中的细菌进行计数,并折合为单位质量填料所附着的细菌数量.对所获得细菌,根据细菌鉴定手册进行鉴定.

2 结果与分析

2.1 微生物毒性试验

由于 SDS 对微生物有一定的抑制作用,因此,本实验采用微生物静态培养的方法,确定 SDS 对微生物的临界抑制浓度.

在无机盐培养基中加入氯苯作为唯一碳源,氯苯浓度为 150 mg/L.向培养基中分别加入一定量的 SDS,控制 SDS 浓度分别为 15、25、35、50 mg/L,灭菌后加入 *P. putida* 菌悬液,恒温 37℃ 振荡 72 h,取 1 mL 培养液稀释后加入牛肉膏蛋白胨平板培养基中恒温培养 48 h,然后进行菌落计数.菌落计数结果如图 2 所示.图 2 中的竖线表示平行样品的计数结果的范围.

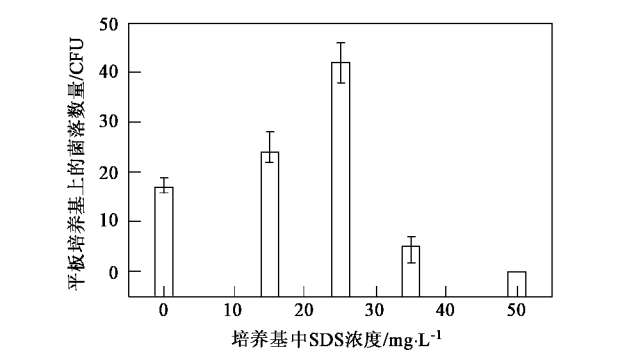


图 2 菌落计数结果

Fig.2 Results colony counting

从菌落计数的结果可以看出,当 SDS 浓度为 35 mg/L 时,培养液中的细菌数量较少,表明该浓度下 SDS 对细菌的抑制作用较为明显.当 SDS 浓度达到 50 mg/L 时,几乎没有细菌生长. SDS 浓度为 25 mg/L 时,培养液中的细菌数量最多,表明该浓度是细菌最适宜生存的浓度.

2.2 SDS 对陶粒滤床启动期的影响

将 *P. putida* 菌种接种于 500 mL 富集培养基中培养 48 h,将培养液离心(4 000 r/min, 15 min)得到湿菌体,并经磷酸盐缓冲溶液洗涤 3 次后加入到滤床的喷淋液储槽中,开启喷淋液蠕动泵,喷淋液流量控制在 25 mL/min,同时向滤床中通入含有氯苯的空气.

为了探讨 SDS 添加对滤床运行初始阶段适应期的影响,本研究将 2 座陶粒生物滤床同时挂膜启动,其中 1 座滤床的喷淋液中添加 25 mg/L 的 SDS,

另外 1 座则没有添加. 2 座滤床的运行情况如图 3 所示.

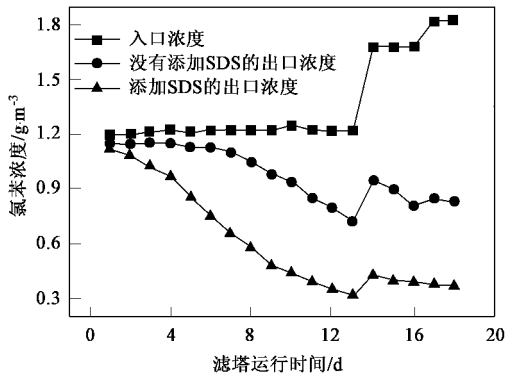


图 3 SDS 添加对陶粒滤床适应期的影响

在滤床开始运行的初期, 气体停留时间为 2.55 min, 气相中氯苯的入口浓度控制在 1.2 g/m^3 左右. 从图 3 可以看出, 在氯苯入口浓度保持不变的情况下, 添加了 SDS 的滤床的氯苯出口浓度下降较快, 经过 13 d 的运行, 氯苯出口浓度下降到 0.32 g/m^3 . 而没有添加 SDS 的滤床的氯苯出口浓度仅下降到 0.72 g/m^3 .

Kastner 等在液相中加入 2.5% 的聚醚(PF68, 可溶于水), 使得细菌的比增长速率提高了 3 倍^[6]. 在喷淋液中添加 SDS 也可以促进污染物在液相中溶解, 使得细菌在底物较为充足的情况下迅速地长, 促进生物膜在填料表面的形成, 从而缩短滤床的适应期.

2.3 SDS 添加对陶粒滤床稳态性能的影响

在运行 30 d 后, 滤床的净化性能基本稳定, 可以认为达到稳态. 稳态下, 经过 1 d 运行, 喷淋液的 pH 值通常会下降到 5 左右, 为了保证细菌的活性, 加入 Na_2CO_3 调节到 7. 为了防止喷淋液中盐分浓度过高对微生物产生抑制, 每 4 d 更换喷淋液 1 次.

在滤塔运行的 44 ~ 63 d, 气体停留时间控制在 1.27 min, 保持喷淋液的流量和喷淋液中 SDS 的浓度不变, 研究 2 座滤床的净化效率随入口负荷的变化, 结果如图 4 所示.

滤床的负荷保持在低负荷 $42.24 \sim 65.38\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 和高负荷 $211.65 \sim 241.35\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 2 种水平上. 从图 4 中可以看出, 在低负荷水平上, SDS 的添加与否对滤床的净化效率基本没有影响, 2 座滤塔都可以达到接近 100% 的净化效率. 在高负荷水

平上时, 2 座滤塔的净化效率就有较大的差别, 添加 25 mg/L 的 SDS 可使滤床的净化效率提高近 20%.

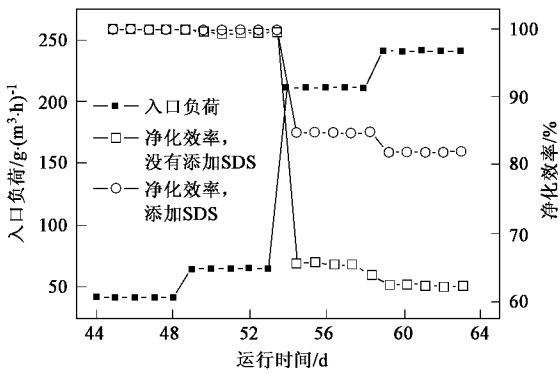


图 4 稳态下添加 SDS 对陶粒滤床性能的影响

SDS 的添加对滤床净化效果的影响主要表现在: 一方面可以降低液相的表面张力, 减少污染物气液相的传质阻力, 促进污染物在液相中的增溶; 另一方面可以促进氧在液相中的溶解. Dai 等将 SDS 添加与液相搅拌釜中, 发现随着 SDS 浓度的增加, 氧的液相传质系数也逐渐增加^[12]. 由于上述 2 方面的作用, 污染物的传质速率增加, 氧的限制^[13]也得到一定的缓解, 从而使滤床的净化效果得以提高.

2.4 2 种填料的比较

系统运行到 66 d, 将没有添加 SDS 的滤床的填料换为 ACOF, 同时在喷淋液中添加 25 mg/L SDS, 用于比较 2 种填料的性能. 经过 17 d 的适应, ACOF 滤床的性能基本稳定. 图 5 为稳态下 ACOF 滤床和陶粒滤床的性能比较.

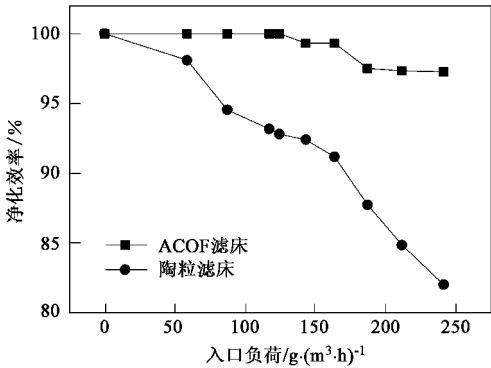


图 5 ACOF 滤床和陶粒滤床的比较

Fig.5 Comparison between biofilters packed with ACOF and ceramic pellet

图 5 的结果表明 ACOF 滤床的性能要优于陶粒

滤床.在气相入口氯苯负荷为 $117.2\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时,ACOF 滤床的净化效率可以达到 100% ,而陶粒滤床的净化效率为 93.18% .当入口负荷进一步升高到 $241.4\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时,ACOF 滤床的净化效率为 97.26% ,去除负荷为 $234.7\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,而陶粒滤床净化效率仅为 82.03% ,去除负荷为 $198.0\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$.ACOF 滤床对氯苯的最大去除负荷要高于已有的研究报道^[13~17].

经过 80 d 的运行后,ACOF 滤床和陶粒滤床的压降分别由最初的 150 Pa 和 120 Pa 升高到 850 Pa 和 630 Pa (气体停留时间为 1.27 min),总体而言,2 种滤料的压降都不高.

2.5 不同 SDS 浓度对 ACOF 滤床的影响

在 ACOF 滤塔运行的 32~57 d,保持气相中氯苯浓度为 $3.55\text{ g}/\text{m}^3$,喷淋液中 SDS 的浓度分别为在 15 、 25 、 35 、 50 mg/L ,研究其对滤床净化效果的影响.在此期间,喷淋液每 5 d 更换 1 次,对喷淋液中 SDS 的浓度进行了连续的测定,其结果见图 6.

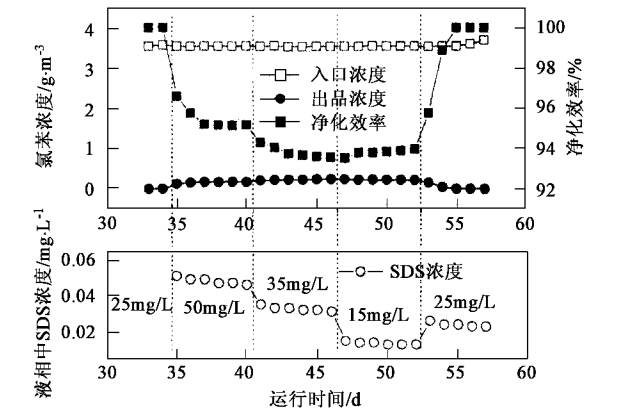


图 6 SDS 浓度对 ACOF 滤床净化效果的影响及液相中 SDS 浓度的变化

Fig.6 SDS concentration on the performance of ACOF biotrickling filter and the variation of SDS concentration in trickling liquid

如图 6 所示,液相喷淋液中 SDS 为 25 mg/L 时,滤床的净化效率可达到 100% .SDS 浓度升高到 50 mg/L 时,滤床的净化效率为 95% 左右;SDS 浓度为 35 mg/L 时,滤床的净化效率为 93% 左右;SDS 浓度降低为 15 mg/L 时,滤床的净化效率略高于 SDS 浓度为 35 mg/L 的情况.从图 6 中可以看出,滤床净化性能的变化相应于 SDS 浓度的改变有一定的滞后,可能是喷淋液在滤床中停留时间较长的缘故.SDS 浓度为 50 mg/L 时,滤床的性能并没有大幅度地下降,这与前面毒性实验的结果不太一致,一方面可能是因为喷淋液在滤床中分布不均匀,另外一方面可能

是生物膜的结构有助于细菌抵抗外界的毒性物质.

如图 6 所示,经过 5 d 的运行,SDS 的浓度都有所下降,但是幅度都不大,一般为 $18\% \sim 20\%$,而且 SDS 的减少对滤床的性能没有明显影响,但为了维持滤床的性能,需要定期补充 SDS.

2.6 滤床中细菌种类及计数结果

实验结束后,从滤床中取 5 mL 滤料,加入 100 mL 无菌水,采用超声波清洗机清洗后,对获得的混合液中的细菌进行鉴定和计数.

细菌鉴定结果表明,滤床中的优势细菌主要为 2 种,恶臭甲单胞菌(*Pseudomonas putida*)和蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*).*P. putida* 是系统初始时接种的细菌,*B. cereus* 为棒状、革兰氏阳性菌,菌体比 *P. putida* 大,广泛存在于土壤、废水和空气中.Wang 等发现该菌种可以降解氯苯^[18].2 种细菌在滤床中各填料单元的分布如图 7 所示.

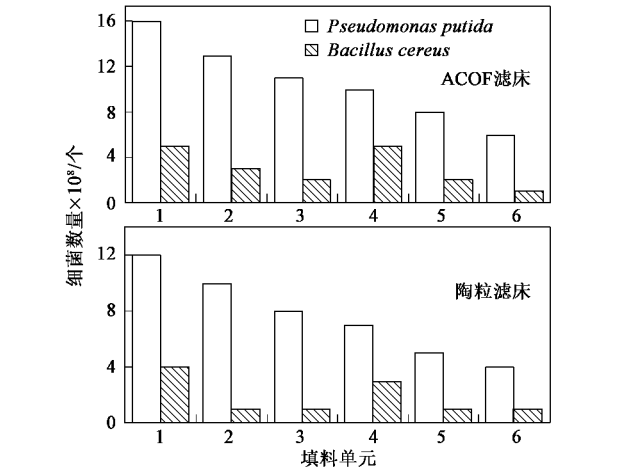


图 7 *P. putida* 和 *B. cereus* 在滤床各单元中的分布情况
Fig.7 Distribution of *P. putida* and *B. cereus* in each unit of biofilter

从图 7 中可以看出,2 座滤床中,随着填料层高度的增加,*P. putida* 的数量呈降低趋势,而 *B. cereus* 的数量没有明显规律.ACOF 滤床单位体积填料上的细菌总量要大于陶粒滤床.

3 结论

(1)微生物静态培养试验结果表明 SDS 对 *P. putida* 具有一定的毒性,当 SDS 浓度大于 35 mg/L ,对 *P. putida* 的生长产生抑制.

(2)在喷淋液中添加 25 mg/L 的 SDS,有助于缩短滤床的适应期,同时可以提高稳态下滤床的性能.对于陶粒滤床而言,在负荷较高 $211.65 \sim 241.35$

$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 的情况下,添加 25 mg/L 的 SDS 可使滤床的净化效率提高 20% 左右。

(3)对 ACOF 滤床,在本研究范围内,喷淋液中 SDS 最佳的添加浓度为 25 mg/L ,滤床最大去除负荷可达到 $234.7 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

(4)滤塔连续运行 5 d,喷淋液中的 SDS 会有 18% ~ 20% 的损失,少量损失不会对滤床的性能造成明显影响,但需要定期补充。

(5)ACOF 填料优于陶粒滤料。单位体积 ACOF 滤料表面上附着的细菌数量要大于陶粒滤料,其净化性能也优于陶粒滤料。

参考文献:

- [1] Zillia M, Guarinoa C, Daffonchio D, *et al.* Laboratory- scale experiments with a powdered compost biofilter treating benzene-polluted air[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(6):2035 ~ 2043.
- [2] Rene E R, Murthy D V S, Swaminathan T. Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(8): 2771 ~ 2779.
- [3] Park D H, Chab J M, Ryua H W, *et al.* Hydrogen sulfide removal utilizing immobilized *Thiobacillus* sp. IW with Ca-alginate bead[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, **11**(2 ~ 3):167 ~ 173.
- [4] Chen Y X, Yin J, Wang K X. Long-term operation of biofilters for biological removal of ammonia[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(8): 1023 ~ 1030.
- [5] 羌宁, 顾国维, 季学李. 生物滴滤器中水分对憎水性气态污染物净化性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(6):738 ~ 742.
- [6] Kastner J R, Thompson D N, Cherry R S, *et al.* Water- soluble polymer for increasing the biodegradation of sparingly soluble vapors [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, **24**(1 ~ 2): 104 ~ 110.
- [7] Koutinas M, Martin J, Peeva L G, *et al.* An oil-absorber-bioscrubber system to stabilize biotreatment of pollutants present in waste gas. Fluctuating loads of 1, 2-Dichloroethane [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(2):595 ~ 602.
- [8] Kim J O, Terkonda P K, Lee S D. Gaseous CAH removal by biofiltration in presence and absence of a nonionic surfactant[J]. *Bioprocess Engineering*, 1998, **19**(4):253 ~ 259.
- [9] Wang S L, Mulligan C N. An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(9):1079 ~ 1089.
- [10] Nishino S F, Spain J C, Belcher L A, *et al.* Chlorobenzene degradation by bacteria isolated from contaminated groundwater[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, **58**(5): 1719 ~ 1726.
- [11] Schmitt T M. Analysis of surfactants [M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 422 ~ 423.
- [12] Dai Y J, Deng T, Wang J, *et al.* Enhancement of oxygen gas-liquid mass transfer with colloidal gas aphron dispersions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*, 2004, **240**(1 ~ 3):165 ~ 171.
- [13] Mpanias C J, Baltzis B C. Biocatalytic removal of mono-chlorobenzene vapor in trickling filters[J]. *Catalysis Today*, 1998, **40**(1):113 ~ 120.
- [14] Seignez C, Atti A, Adler N, *et al.* Effect of operating parameters on chlorobenzenes degradation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, **128**(4):360 ~ 366.
- [15] Delhomenie M C, Heitz M. Elimination of chlorobenzene vapor from air in a compost-based biofilter[J]. *Journal of Chemical Technology and biotechnology*, 2003, **78**(5):588 ~ 595.
- [16] Oh Y S, Bartha R. Design and Performance of a Trickling Air Biofilter for Chlorobenzene and *o*-Dichlorobenzene Vapors [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, **60**(8): 2717 ~ 2722.
- [17] Seignez C, Adler N, Thoeni C, *et al.* Steady-state and transient-state performance of a biotrickling filter treating chlorobenzene-containing waste gas[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, **65**(1):33 ~ 37.
- [18] Wang L, Zhou Q, Zhang B S, *et al.* The biodegradation of 1, 3-Dichlorobenzene by an adapted strain *Bacillus cereus* PF-11 derived from town gas Industrial effluent[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: The Toxic and Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2003, **38**(9):1837 ~ 1848.