

姚远, 席劲瑛, 王灿, 等. 2010 氯苯紫外光降解产物对生物过滤塔运行性能的影响 [J]. 环境科学学报, 30(1): 60–65

Yao Y, Xi J J Wang C, *et al* 2010 Effects of chlorobenzene photodegradation products on the performance of biofilters [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(1): 60–65

氯苯紫外光降解产物对生物过滤塔运行性能的影响

姚远, 席劲瑛*, 王灿, 胡洪营

清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084

收稿日期: 2009-04-24 修回日期: 2009-10-23 录用日期: 2009-11-18

摘要: 生物过滤技术对难生物降解 VOCs 的处理效果较差, 构建紫外光降解-生物过滤联合处理工艺是解决难生物降解 VOCs 处理的一个有效手段. 已有研究表明, 紫外光降解预处理对氯苯生物过滤塔的去除性能有促进作用. 为了考察紫外预处理对生物过滤塔的影响机理, 本研究分别考察了氯苯紫外光降解主要产物氯酚、乙酸以及副产物臭氧对生物过滤塔运行性能的影响. 研究表明, 加入乙酸降低了生物过滤塔的氯苯去除性能, 在增加喷淋量后去除性能有所恢复. 加入邻氯酚使生物过滤塔的氯苯去除性能略有降低. 臭氧明显促进了生物过滤塔的氯苯去除性能, 当进口臭氧浓度在 60~120 mg·m⁻³ 时, 氯苯平均去除率可由 70% 提高到 90% 以上. 因此, 臭氧是紫外预处理促进生物过滤塔运行性能的主要因素.

关键词: 氯苯; 生物过滤; 联合工艺; 紫外光降解; 臭氧

文章编号: 0253-2468(2010) 01-60-06

中图分类号: X511

文献标识码: A

Effects of chlorobenzene photodegradation products on the performance of biofilters

YAO Yuan, XI Jinying*, WANG Can, HU Hongying

State Key Laboratory of ESPC, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 24 April 2009;

received in revised form 23 October 2009;

accepted 18 November 2009

Abstract The traditional biofilter cannot achieve a satisfactory removal efficiency for non-biodegradable volatile organic compounds (VOCs). A joint process combining UV and a biofiltration unit showed potential advantages for non-biodegradable VOC treatment. In a previous study, the biofilter's performance in chlorobenzene removal was promoted by UV pretreatment. In this study, the effects of adding chlorophenol, acetic acid and ozone were investigated separately in order to further study the mechanism of UV induced enhancement. The experimental results showed that adding acetic acid into the inlet gas decreased the chlorobenzene removal rate of the biofilter. The chlorobenzene removal capacity was recovered by increasing the spray volume of the nutrient solution. The impact of adding chlorophenol was similar with acetic acid but very limited. Ozone significantly enhanced the chlorobenzene removal rate of the biofilter. When the inlet ozone concentration was between 60~120 mg·m⁻³, the removal rate was more than 90%. All the results showed that ozone is the key factor enhancing the biofilter's performance.

Keywords chlorobenzene; biofiltration; joint process; UV photodegradation; ozone

1 引言 (Introduction)

作为重要的化工原料和有机溶剂, 挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 造成的污染越来越受到人们的重视 (Noel de Nevers, 2000). 在 VOCs 的控制技术中, 生物处理技术尤其是生物过滤工艺由于去除效果好、工艺简单、操作方便和运行费用低等优点 (Leson *et al*, 1991) 而受

到广泛研究.

虽然生物过滤技术的使用十分广泛, 但其实际应用也存在一定的局限性, 主要表现在处理构筑物占地面积大、生物降解速率有限, 承受负荷不能过高, 对难生物降解的物质处理效果较差等方面 (Wang *et al*, 2008). 一些研究者针对生物处理技术的局限性, 提出了在生物过滤塔前加入预处理单元, 构建联合工艺的方法, 这些预处理工艺包括活

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50708049)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50708049)

作者简介: 姚远 (1986—), 男; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: xijinying@tsinghua.edu.cn

Biography YAO Yuan (1986—), male; * **Corresponding author** E-mail: xijinying@tsinghua.edu.cn

性炭吸附 (Park *et al*, 1993)、催化氧化 (Leethochawalit *et al*, 2001; Li *et al*, 2007) 以及紫外光降解 (Mohseni *et al*, 2006; Wang *et al*, 2008) 等. 其中紫外光降解可以在常温常压下快速降解多种有机物, 并将难生物降解的有机物转化为更易生物降解的物质 (Alap *et al*, 2007), 将其作为预处理工艺构建紫外光降解-生物过滤联合工艺 (简称紫外-生物联合工艺) 具有很好的应用前景.

Moussavi 等用紫外-生物过滤联合工艺处理甲苯与邻二甲苯的混合气体, 发现紫外预处理对生物过滤塔的去除能力有一定的促进作用 (Moussavi *et al*, 2007). 同时, 本课题组构建了紫外-生物过滤联合工艺处理典型的卤代芳香族 VOCs——氯苯. 在运行过程中也发现紫外预处理对生物过滤塔的氯苯去除性能有促进作用 (Wang *et al*, 2008), 并发现氯苯的主要光降解产物为酚类 (主要为苯酚和氯酚) 及有机酸类 (主要为乙酸和甲酸) 物质, 同时生成了较高浓度的副产物臭氧 (Wang *et al*, 2008). 为了进一步考察紫外预处理对生物过滤塔氯苯去除性能的影响机理, 本研究分别考察了氯酚和乙酸以及副产物臭氧对生物过滤塔运行性能的影响, 并识别了促进生物过滤塔氯苯去除特性的主要物质.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 试验装置

为了分别考察酚类物质、有机酸类物质和紫外副产物臭氧对生物过滤单元运行性能的影响, 本试验共建立 2 套生物过滤装置 (分别为 BF1 和 BF2), 如图 1 所示. 生物过滤塔由有机玻璃制成, 圆柱形, 内径 12 cm, 高度 50 cm, 填料层高度 25 cm, 填料层的总体积为 2.8 L, 孔隙率为 0.54. 竹子载体以竹片 (长度: 0.5~5 cm, 宽度: 0.5~1.5 cm) 和竹筒 (高度: 2~3 cm, 直径: 0.8~1.6 cm) 两种形式混合填充于生物过滤塔中. 两者的填充比例约为 2:1 (质量比), 总投加量约为 1.0 kg.

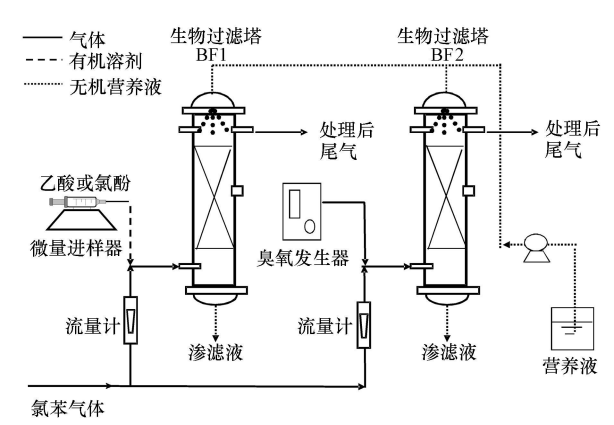


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the experimental setup

2.2 试验运行条件

本研究中采用混合菌种, 从受氯苯污染的土壤 (天津某化工厂生产车间) 中获得. 将经过富集培养得到的悬浊液注入生物过滤装置, 循环喷淋 3 d 使其挂膜. 挂膜后通入氯苯气体开展连续运行试验, 2 套生物过滤单元的运行条件如表 1 所示. 其中乙酸、氯酚及臭氧的浓度根据前期研究确定 (Wang *et al*, 2008). 在前期研究中发现, 氯苯主要转化为苯酚及氯酚, 而苯酚在常温下为固体, 因此本研究考察了另一主要产物氯酚 (以邻氯酚为代表) 对氯苯生物过滤的影响. 营养液配方如表 2 所示, 采用间歇回流喷淋的方式, 每 5 h 喷淋 1 次, 每次喷淋 1 min, 喷淋量约为 80 mL.

表 1 生物过滤塔的运行条件

Table 1 The running condition of the biofilters		
运行参数	生物过滤塔 BF1	生物过滤塔 BF2
进口氯苯浓度 / (mg m ⁻³)	1000	1000
流量 / (m ³ h ⁻¹)	0.1	0.1
空塔停留时间 (EBRT) / s	122	122
乙酸浓度 / (mg m ⁻³)	200	-
邻氯酚浓度 / (mg m ⁻³)	1000	-
臭氧浓度 / (mg m ⁻³)	-	60~120
运行时间 / d	106	142

表 2 营养液组分及其浓度

Table 2 The components and concentration of the nutrient solution						g L ⁻¹
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	KH ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	MgSO ₄ · 7H ₂ O	H ₃ BO ₃	Na ₂ MoO ₄ · H ₂ O	
7	2	2.5	0.2	0.003	0.004	
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	CuSO ₄ · 5H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	MnSO ₄ · 4H ₂ O		
0.6	0.04	0.2	0.02	0.02		

2 3 分析方法

试验中氯苯、乙酸、邻氯酚浓度采用FD检测器的气相色谱(Shinadzu GC-14B)测定. 分析条件: 毛细管柱 25mm×30m (ULBON HR-10), 柱温 100℃, 进口温度 150℃, 检测器温度 150℃. 气体进样量 200μL (250μL 气体进样针, Hanilton Corp).

臭氧浓度使用气体检测管(北京劳保所, 检测范围: 2~50 ppm, 约合 4~100 mg·m⁻³)和大气采样器(北京劳保所, QC-2型)测定, 采样时间 2 min, 采样体积 100 mL.

3 结果 (Results)

3 1 乙酸对生物过滤塔的影响

图 2 为生物过滤塔 BF1 在加入乙酸前后氯苯去除率随时间的变化. 由图 2 可以看到, 在加入乙酸之前, 生物过滤塔 BF1 的氯苯去除率约为 70%, 加入乙酸后, 生物过滤塔的氯苯去除率显著下降, 并逐渐稳定在 50% 左右, 从第 59 天开始加大喷淋液的喷淋量 (100 mL·次⁻¹), 在此之后氯苯的去除率有所回升, 到 70d 之后稳定在 60% 左右. 图 3 进一

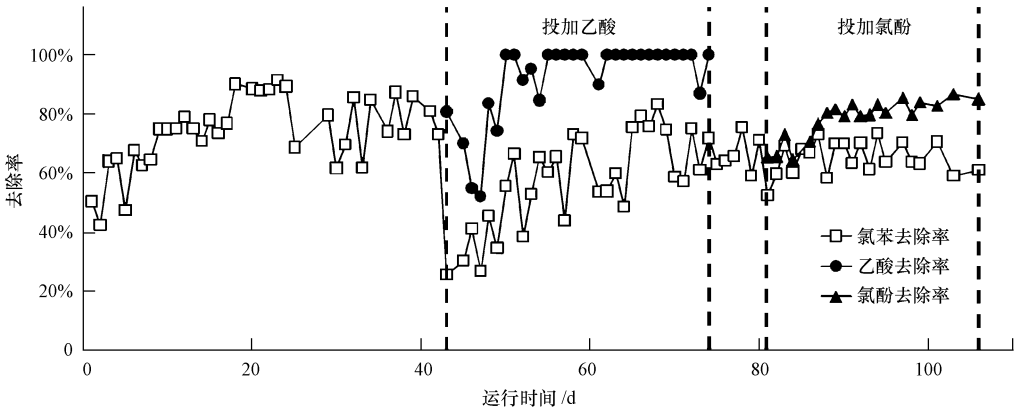


图 2 生物过滤塔 BF1 各个物质去除率随时间的变化
Fig. 2 Removal rate of chlorobenzene in biofilter BF1

步比较了在不同条件下, 生物过滤塔 BF1 氯苯去除率随氯苯进口负荷的变化. 可以看出, 加入乙酸之后拟合直线的斜率显著下降, 而在增加喷淋量之后拟合直线的斜率有所回升, 但仍然低于未通入乙酸之前的斜率. 与此同时, 通过考察渗滤液的 pH 值 (如图 4 所示) 发现, 在加入乙酸后, 渗滤液的 pH 值由原先的 5~7 降低至 4.5 左右, 而在提高喷淋量之后又恢复至 5~7 之间. 因此, 乙酸对生物过滤塔氯苯去除性能的抑制作用可能有两个原因: 一方面, 乙酸降低了塔内的 pH 值, 从而影响了生物过滤塔的氯苯去除性能; 另一方面, 从图 2 可以看出, 在乙酸投加一周后, 生物过滤塔中乙酸去除率基本保持在 100%. 这是由于乙酸的易生物降解性和易溶解性, 很容易被生物过滤塔所降解, 与目标污染物氯苯产生了底物竞争, 因而在提高喷淋量之后生物过滤塔的氯苯去除性能仍然没有恢复到投加氯苯之前的水平.

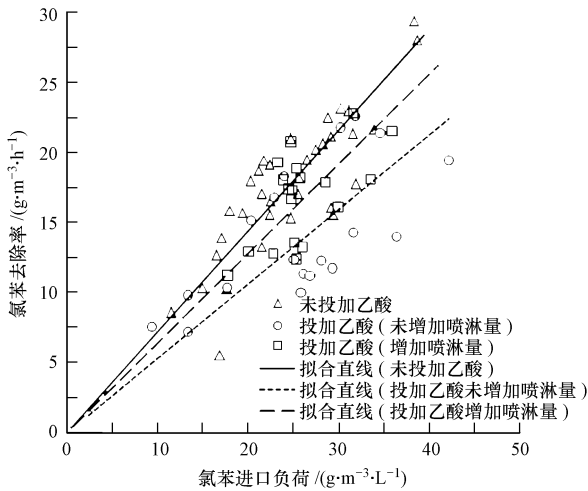


图 3 投加乙酸对生物过滤塔 (BF1) 氯苯去除性能的影响
Fig. 3 Effect of adding acetic acid on chlorobenzene removal capacity of the biofilter (BF1)

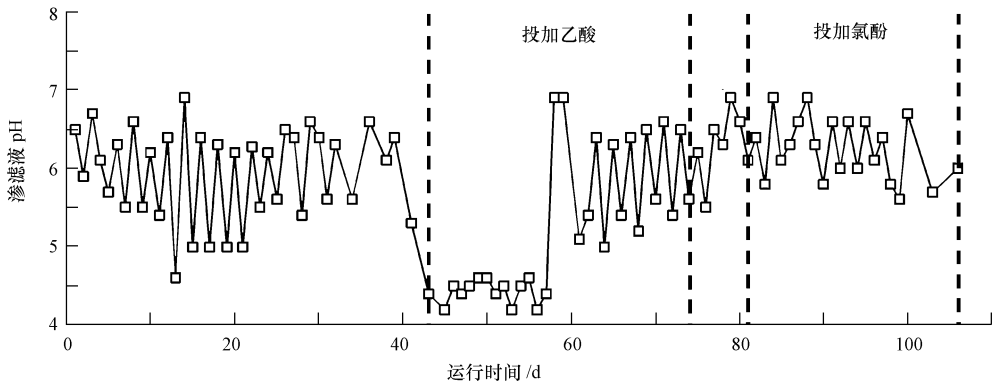


图 4 生物过滤塔 BF1 渗滤液 pH 值随时间的变化
Fig 4 The pH of the leachate from biofilter BF1

3 2 邻氯酚对生物过滤塔的影响

由图 2 可以看到, 加入邻氯酚后生物过滤塔 BF1 氯苯的去除率降低为 60% 左右, 比未加入乙酸和邻氯酚时氯苯的平均去除率 70% 略有降低. 进一步比较邻氯酚通入前后 BF1 中氯苯去除速率随氯苯进口负荷的变化, 如图 5 所示. 可以看出, 加入邻

氯酚后, 拟合直线的斜率有所下降, 但是下降幅度很小. 因此, 邻氯酚降低了生物过滤塔氯苯去除性能, 但这种抑制作用并不显著. 与此同时, 邻氯酚在生物过滤塔中的去除率在加入后逐渐上升, 最终稳定在 80% 以上. 这说明邻氯酚可能也与氯苯产生了底物竞争作用, 因而导致了生物过滤塔氯苯去除性能的下降. 王菊思等认为, 羟基的取代使苯环上的电子密度增加, 从而更容易被氧化, 提高了生物降解性; 并且经过驯化的细菌可以更快的适应同一类化合物的代谢 (王菊思等, 1995).

3 3 臭氧对生物过滤塔的影响

图 6 表示了生物过滤塔 BF2 在加入臭氧前后氯苯去除率随时间的变化. 从图 6 可以看到, 向过滤塔通入臭氧之前, 氯苯的平均去除率不到 60%. 通入臭氧后, 在臭氧浓度为 60 mg m^{-3} 时, 生物过滤塔氯苯去除率上升至 70% 左右; 而在进一步升高臭氧浓度至 120 mg m^{-3} 后, 过滤塔氯苯的去除率显著上升, 最终稳定在 90% 以上. 图 7 进一步比较了在不同臭氧浓度条件下, 生物过滤塔 BF2 氯苯去除速率随氯苯进口负荷的变化. 从结果中可以看到, 臭氧

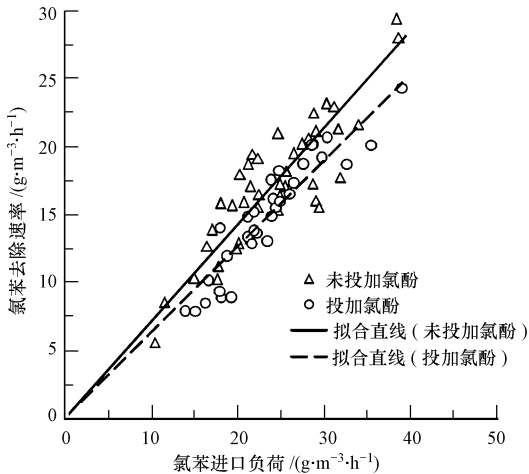


图 5 投加邻氯酚对生物过滤塔 (BF1) 氯苯去除性能的影响
Fig 5 Effect of adding orthochloropheno on chlorobenzene removal capacity of the biofilter (BF1)

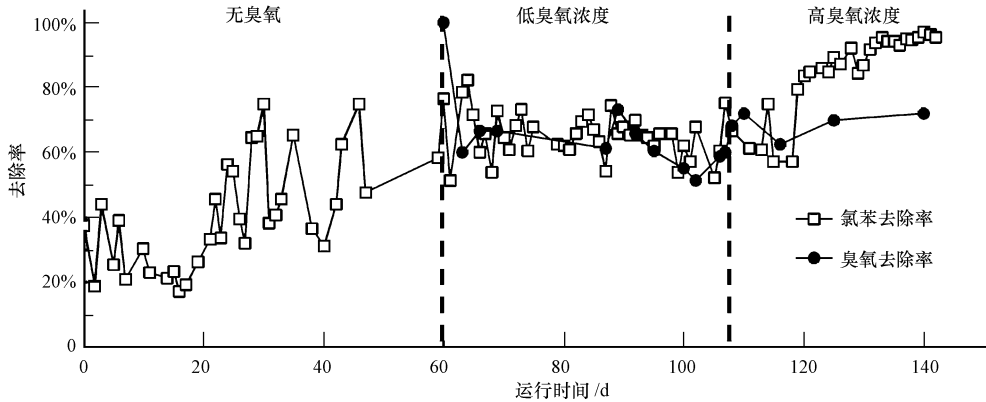


图 6 生物过滤塔 BF2 通入臭氧前后氯苯去除率随时间的变化
Fig 6 Removal rate of chlorobenzene in biofilter BF2

对过滤塔氯苯去除性能有显著的促进作用, 这种促进作用在高浓度臭氧下更为明显. 与此同时, 在运行过程中考察了渗滤液的 pH 随时间的变化, 如图 8 所示. 从图中可以看到, 渗滤液的 pH 一直稳定在 6 ~ 7 之内, 说明臭氧对生物过滤塔渗滤液的 pH 没有影响. 从图 6 同时可以看到, 在两种浓度下臭氧在生物过滤塔中都得到了去除, 去除率均稳定在 70% 左右, 说明臭氧被生物过滤塔所吸收. 经过分析, 臭氧对生物过滤塔氯苯去除性能的促进作用可能是由于以下两个原因造成的: 一方面, 作为一种广泛使用的消毒剂及氧化剂, 臭氧可能会去除一部分塔内的微生物或者胞外多聚物, 改善了生物过滤塔内的床层结构; 另一方面, 臭氧的加入可能改变了塔内微生物的群落结构及代谢活性, 臭氧的筛选可能会产生高效氯苯降解菌. 综上所述, 紫外光降解副产物臭氧是紫外预处理促进生物过滤塔运行性能的

主要因素, 而臭氧对生物过滤塔的影响机理还有待进一步试验研究.

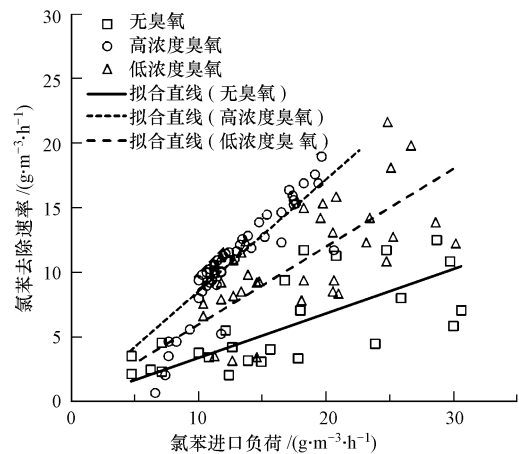


图 7 投加臭氧对生物过滤塔 (BF2) 氯苯去除性能的影响
Fig 7 Effect of adding ozone on chlorobenzene removal capacity of the biofilter (BF2)

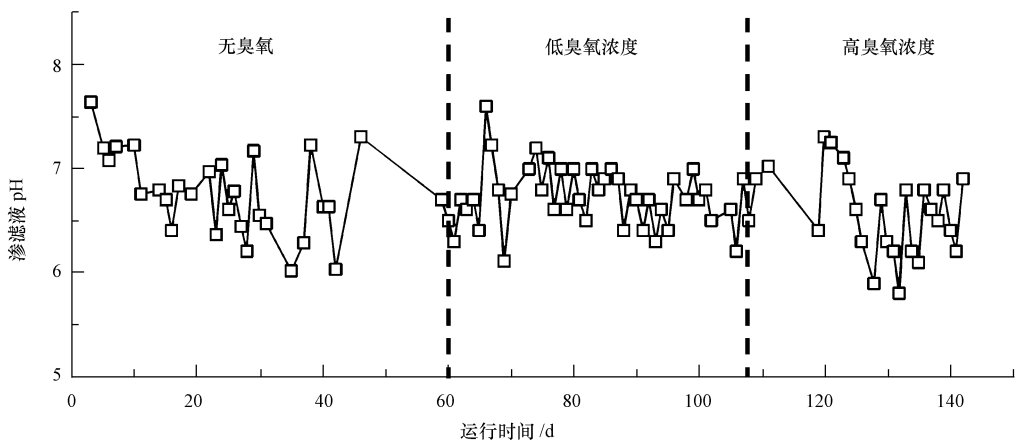


图 8 生物过滤塔 BF2 渗滤液 pH 值随时间的变化
Fig 8 The pH of the leachate from biofilter BF2

4 结论 (Conclusions)

- 1) 乙酸的加入使生物过滤塔氯苯去除性能明显下降, 平均去除率从 70% 下降到 50% 左右, 在提高喷淋量后恢复到 60% 左右. 邻氯酚使生物过滤塔氯苯去除性能略有降低, 对生物过滤塔的运行性能影响不大.
- 2) 臭氧是联合工艺中紫外预处理促进生物过滤塔氯苯去除性能的主要原因. 在本试验中, 60~120 mg m⁻³ 的臭氧对生物过滤塔产生了明显的促进作用, 可使生物过滤塔的氯苯去除率从 50% 到 70% 之间提高到 90% 以上.

3) 生物过滤塔在去除氯苯的同时可以分别去除邻氯酚、乙酸以及臭氧, 其中邻氯酚和乙酸的去除率均在 80% 以上, 臭氧的去除率在 70% 左右.

责任作者简介: 席劲瑛 (1977—), 男, 博士, 清华大学环境科学与工程系助理研究员. 主要研究方向为有毒有害有机物降解与生物控制、挥发性有机物 (VOCs) 和恶臭气体污染控制技术.

参考文献 (References):

Akpi T, Dambai A. 2007 Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing low-pressure mercury vapour lamp [J]. Chemosphere 67: 693—701

- Leethochawalit M, Bustard M T, Wright P C, *et al*. 2001. Novel vapor-phase biofiltration and catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23): 5334—5341
- Leson G, Winer AM. 1991. Biofiltration an innovative air pollution control technology for VOC emissions [J]. *Journal of Air Waste Management Association*, 41(8): 1045—1054
- Li L, Zhang C B, He H, *et al*. 2007. An integrated system of biological and catalytic oxidation for the removal of o-xylene from exhaust[J]. *Catalysis Today*, 126(3): 338—344
- Mohseni M, Zhao J L. 2006. Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(2): 146—151
- Moussavi G, Mohseni M. 2007. Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1): 59—66
- Noel de Nevers. 2000. *Air Pollution Control Engineering* (2nd edition) [M]. Beijing: Tsinghua University Press
- Park S J, Hinai M, Shoda M. 1993. Treatment of exhaust gases from a night soil treatment plant by a combined deodorization system of activated carbon fabric reactor and peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW 44 [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 76(5): 423—426
- Wang C, Xi J Y, Hu H Y. 2008. A novel integrated UV-biofilter system to treat high concentration of gaseous chlorobenzene[J]. *Chinese Science Bulletin*, 53(17): 2712—2716
- Wang C, Xi J Y, Hu H Y. 2008. Chemical identification and acute bioxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products[J]. *Chemosphere*, 73(8): 1167—1171
- 王菊思, 赵丽辉, 匡欣, 等. 1995. 某些芳香化合物生物降解性研究[J]. *环境科学学报*, 15(4): 407—415
- Wang J S, Zhao L H, Kuang X, *et al*. 1995. Biodegradation of some aromatic compounds[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 15(4): 407—415(in Chinese)
- Wang S, Ma J, Liu B, *et al*. 2008. Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1): 109—114