

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究

王灿^{1,2}, 席劲瑛^{2*}, 胡洪营^{2,3*}, 姚远²

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 3. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要: 紫外-生物过滤联合工艺中的紫外单元促进了后续生物过滤单元的氯苯去除性能. 为了进一步揭示紫外光降解对生物过滤塔运行性能的影响机制, 本研究系统分析了紫外光降解对生物过滤塔填料层 pH、生物膜特性和填料层结构特性等方面的影响. 结果表明, 氯苯紫外光降解产物导致了生物过滤单元填料层 pH 的下降(从 pH 6~8 降至 pH 4~7); 另外, 紫外单元产生的臭氧降低了生物过滤单元生物膜厚度和生物膜的 EPS 含量, 改善了生物膜的特性, 提高了氯苯和营养物质在生物膜内的传质效率. 同时, 臭氧可以有效控制生物量过量积累, 增加了填料层的比表面积(从 $784 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 增加至 $880 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), 优化了填料层的结构特性, 提高了污染物的反应速率. 上述各方面的综合作用最终促进了生物过滤单元的氯苯去除性能.

关键词: 挥发性有机物; 氯苯; 紫外光降解; 生物过滤塔; 机制

中图分类号: X17; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0032-05

Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene

WANG Can^{1,2}, XI Jin-ying², HU Hong-ying^{2,3}, YAO Yuan²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: To provide insight into effects of UV pretreatment on a subsequent biofilters, the mechanisms of UV pretreatment on biofilter performance were further studied. Results showed that gaseous chlorobenzene UV photodegradation products resulted in a pH decrease from 6-8 to 4-7 in filter bed. Ozone produced by UV photodegradation changed the physical properties of biofilm by reducing biofilm thickness and oxidizing surface part of the extra-cellular polymer substance, which promoted the oxygen, nutrient and pollutant transfer to biofilm. The reduction of biofilm thickness further resulted in the improvement of filter bed's physical properties by providing a higher specific surface area of $880 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ compared with the value of $784 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ without UV pretreatment.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); chlorobenzene; UV photodegradation; biofilter; mechanism

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是重要的有机溶剂和化工原料. 多数 VOCs 具有较强的挥发性和致毒性, 极易在生产、运输及使用过程中造成污染问题. 在各类 VOCs 控制技术中, 生物技术, 尤其是生物过滤技术由于工艺简单、操作方便和运行费用低等优点而受到广泛应用^[1,2].

另一方面, 生物过滤技术在实际应用中也存在一定的局限性, 主要表现为对难生物降解的物质处理效果较差、生物降解速率有限、处理构筑物占地面积大等方面^[1]. 针对生物过滤技术上述的局限性, 一些研究者提出了紫外-生物过滤联合工艺. 利用紫外光降解技术将难生物降解的有机物转化为易生物降解的物质, 以提高后续生物过滤工艺的运行性能. Dena 等^[3] 研究用紫外-生物过滤联合工艺处理三氯乙烯 (TCE) 和四氯乙烯 (PCE) 气体, 发现紫外光降解使 TCE、PCE 降解成有更高

可生化性的水溶性物质, 从而提高了对目标污染物的去除能力. Mohseni 等^[4] 采用紫外预处理的生物过滤工艺处理邻二甲苯气体, 获得了更高的去除性能.

本课题组前期的研究考察了紫外-生物过滤联合工艺对氯苯气体的处理效果. 结果表明, 紫外预处理对生物过滤塔的氯苯去除性能有促进作用^[5]. 本研究的主要目标是为了进一步阐明紫外预处理对生物过滤塔运行性能的影响机制, 重点考察紫外光降解对过滤塔填料层 pH、生物膜特性和填料层结构特性等方面的影响.

收稿日期: 2011-01-20; 修订日期: 2011-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50708049)

作者简介: 王灿 (1981~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为 VOCs 污染控制, E-mail: wangcan04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xijinying@tsinghua.edu.cn; hyhu@tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验装置

构建的紫外-生物过滤联合工艺实验装置如图 1 所示. 其中, 紫外反应器直径 8 cm, 有效体积 2.26 L, 反应器有效高度 45 cm, 反应器内部中心位置放置真空紫外灯管 1 根 (15 W), 生物过滤塔以竹子为填料, 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) 2 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). 填料层总高为 30 cm, 总体积为 3.4 L, 空隙率为 0.54. 另外, 为了考察紫外单元对生物过滤单元运行性能的影响, 建立了单一生物过滤工艺作为对照. 其中, 联合工艺中的生物过滤单元与单一的生物过滤塔构造尺寸完全相同.

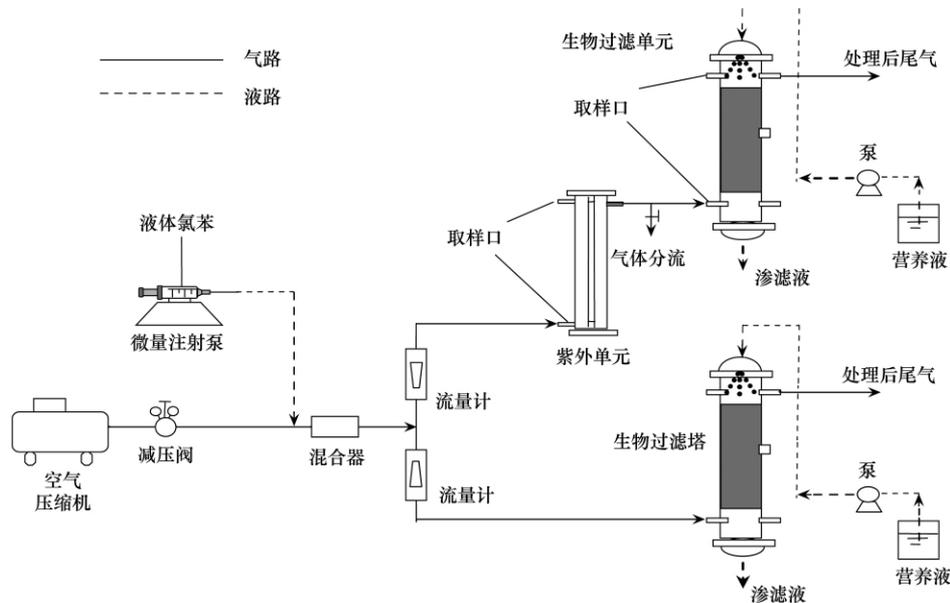


图 1 紫外-生物过滤联合工艺的实验装置示意

Fig. 1 Set-up of combined UV-BF process and control BF process

1.2 实验方法

(1) 生物膜厚度的测定

将玻璃探针插入生物膜内, 直至玻璃尖端弯曲, 即认为到达生物膜底部的填料, 回旋至玻璃尖端刚好竖直, 读数并记录. 将探针上升至玻璃尖端到达膜表面, 读数. 2 次读数差值即为膜的厚度. 在联合工艺运行期间, 沿塔高度 (6、12、18、24、30 cm) 取样, 每个高度取样数 5 个, 单个样品测定 4 次, 最后以平均值 (5 × 4) 作为该位置 (过滤塔高度) 的生物膜厚度.

(2) 生物膜中胞外多聚物 (EPS) 含量的测定

生物膜 EPS 含量的测定采用热解法^[6]. 取约 2 g 的填料 (含微生物), 加入 50 mL 超纯水, 超声振荡 10 min, 使生物膜脱落, 于 80°C 水浴保温 15 min, 弃去填料, 将上清液在 4°C 下 20 000 r/min 高速离心 20 min, 弃去沉淀, 将上清液在 4°C 及 10 000 r/min 下再次离心 10 min 后测定上清液 TOC 值. 将填料干燥称重. 最终生物膜中 EPS 的含量以单位质量生物膜

(湿重) 的 TOC 值表示 (以洗涤液 × 生物膜湿重计, 下同), 单位为 $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{g})^{-1}$. 每次取样, 测定分析 2 次, 取平均值.

(3) 填料及微生物形态的扫描电镜观察

取不同生物过滤塔中生物膜采用扫描电镜进行观察. 对填料样品的预处理步骤为: ① 样品真空脱水; ② 离子溅射镀金. 样品观察和电镜照片的拍摄采用超高分辨扫描电镜 (Sirion200, 日本).

(4) 生物过滤塔填料层结构特性的分析

描述填料层结构特性的主要参数包括填料层空隙率和比表面积等. 其中空隙率表示非固体相占填料层总体积的比率, 可以通过排水法测定; 比表面积表示单位体积填料层具有的总比表面积, 可以采用示踪实验法间接测定^[7].

2 结果与分析

2.1 紫外光降解对填料层 pH 的影响

一般认为, 生物过滤塔填料层 pH 变化可由渗

滤液的 pH 变化情况来看. 因此, 本研究考察了在紫外-生物过滤联合工艺运行中, 生物过滤单元渗滤液 pH 的变化, 结果如图 2 所示. 结果表明, 开启紫外灯前(0~30 d) 联合工艺中生物过滤单元渗滤液的 pH 范围为 6~8. 开启紫外灯后, 渗滤液的 pH 为 4~7, 略有下降. 这是因为, 紫外单元将一部分氯苯

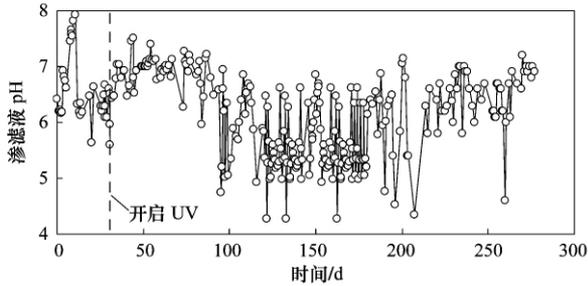


图 2 紫外-生物过滤联合工艺渗滤液 pH 随时间的变化

Fig. 2 pH changes of filter bed leachate in combined UV-BF process

转化为有机酸和盐酸等酸类物质, 造成了生物过滤单元填料层 pH 的下降^[8].

2.2 紫外光降解对生物膜特性的影响

(1) 紫外光降解对生物膜厚度的影响

生物膜厚度是表征生物膜特性的一个重要参数. 本研究考察了联合工艺和单一生物过滤工艺中生物膜厚度的变化, 结果如表 1 所示.

表 1 的结果表明, 开启紫外灯之后(第 30 d 后) 联合工艺中生物膜厚度明显下降. 在第 127 d 时, 联合工艺生物过滤单元的平均生物膜厚度小于单一生物过滤塔的平均生物膜厚度. 这是因为紫外单元产生的臭氧是一种常见的氧化剂和消毒剂, 对微生物的生长有一定的氧化和抑制作用. Grady 等^[9]认为, 生物膜过厚将不利于营养物质和氧气在生物膜内的传质. 因此, 在联合工艺生物过滤塔中, 氯苯分子和营养物质更容易在生物膜中进行传质, 从而促进氯苯的去除.

表 1 生物过滤塔中生物膜的厚度/ μm

Table 1 Biofilm thickness along the height of biofilter in BF and UV-BF processes/ μm

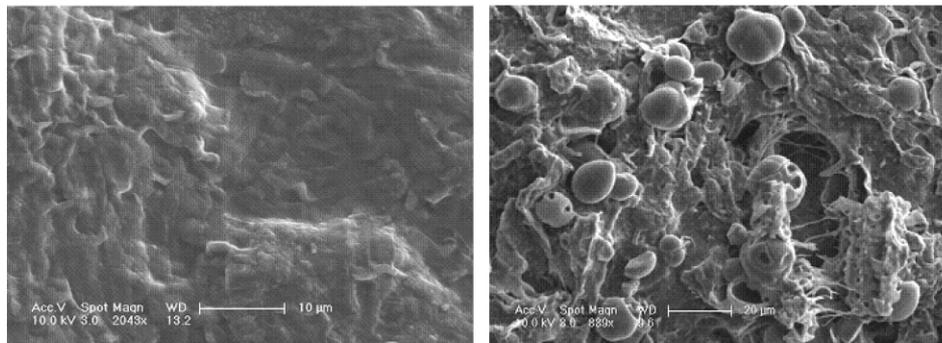
项目	时间	沿塔高度 ¹⁾ /cm					平均值
		6	12	18	24	30	
单一 BF	第 28 d	190	80	130	255	120	155
	第 127 d	110	255	210	90	145	162
	第 201 d	145	145	215	210	210	185
UV-BF	第 28 d	185	245	275	250	220	235
	第 127 d	150	140	230	150	125	159
	第 201 d	175	15	90	50	40	74

1) 离生物过滤塔底部进口的距离

(2) 紫外光降解对生物膜形态的影响

进一步采用电子扫描电镜, 观察了联合工艺与单一生物过滤工艺中生物膜的形态特征, 结果如图 3 所示. 在单一生物过滤工艺(单一 BF) 运行第 260

d 时, 填料表面形成了致密的生物膜和胞外多聚物(EPS). 这种致密的生物膜形态阻碍了物质与微生物的接触. 而在联合工艺(UV-BF) 下的生物过滤塔中能看到明显的单个球菌.



(A) 单一生物过滤塔

(B) 紫外-生物过滤塔

图 3 单一生物过滤塔和紫外-生物过滤塔中生物膜的扫描电镜图(第 260 d)

Fig. 3 Micrographs of biofilm in biofilter of BF process and UV-BF process

(3) 紫外光降解对 EPS 的影响

通过观察生物膜的形态发现,单一生物过滤工艺生物膜中有明显的胞外多聚物(EPS)存在.本研究进一步比较了联合工艺和单一生物过滤工艺中生物膜 EPS 的含量,结果如表 2 所示.

从表 2 可以看出,联合工艺中生物过滤单元生物膜的 EPS 含量明显低于单一生物过滤工艺中的

生物膜 EPS 含量. EPS 是细胞外由荚膜、黏液层及其他表面物质(主要由多糖、蛋白质、核酸、磷脂和腐殖酸等)组成.有研究者认为^[10],EPS 的存在阻碍了底物进入细胞的过程.在联合工艺中,由于紫外单元产生的臭氧(强氧化剂)将生物膜中 EPS 物质进行氧化,降低了生物膜中 EPS 的含量,促进了氯苯分子进入细胞的过程,提高了氯苯的去除.

表 2 填料层中生物膜胞外多聚物(EPS)的含量/ $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{g})^{-1}$

Table 2 Comparisons of biofilm EPS contents in BF process and UV-BF process/ $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{g})^{-1}$

项目	运行天数 /d					
	183	185	208	228	237	246
单一 BF	71	67	72	39	88	98
UV-BF	38	31	— ¹⁾	— ¹⁾	37	33

1) 表示未取样

2.3 紫外光降解对填料层特性的影响

上述研究结果表明,紫外单元改变了生物过滤单元的生物膜厚度.前期的研究结果也显示,联合工艺和单一生物过滤工艺的生物量表现出不同的积累特性^[5].而生物量的积累会显著地改变填料层的结构特性,填料层的结构特性是影响生物过滤塔运行性能的一个重要因素.

采用示踪剂脉冲法考察了联合工艺和单一生物过滤工艺填料层的结构特性.以难生物降解的 1,2-二氯乙烷(DCE)作为示踪剂(排除生物降解作用的影响),在 $26.6 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (气体流量为 $0.3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) 的空塔流速下,在不同工艺中过滤塔进口瞬间注入 $500 \mu\text{L}$ 二氯乙烷,在出口处测定其浓度.联合工艺

生物过滤单元和单一生物过滤工艺出口二氯乙烷浓度随时间的典型变化曲线如图 4 所示,并由此可以计算出 MRTD(分子停留时间分布)曲线的主要特征参数^[7],如表 3 所示.

表 3 联合工艺和单一生物过滤工艺填料层的主要结构参数

Table 3 Theoretic parameters calculated from the MRTD curves

工艺	v_1 /min	μ_2 /min ²	比表面积 /m ² ·m ⁻³
单一 BF	7.8	94.8	784
UV-BF	6.0	64.1	880

从表 3 的计算结果可以看出,联合工艺和单一生物过滤工艺的平均停留时间(v_1)较接近,均远大于填料层的空塔停留时间(41 s),这是由于二氯乙烷在气相和固定相之间传质对其沿过滤塔的迁移起到了“阻滞”作用^[7].因为联合工艺生物过滤单元的生物膜厚度较小,所以联合工艺的 MRTD 曲线宽度小于单一生物过滤塔,说明二氯乙烷在联合工艺填料层中的“阻滞”作用小于单一的生物过滤塔.另外,联合工艺中生物过滤单元填料层的比表面积略大于单一生物过滤塔.这主要是因为,随着运行时间的延长,单一生物过滤工艺填料层生物膜逐渐增厚,生物量快速积累,减小了填料层的比表面积.在联合工艺中,紫外单元产生的臭氧抑制了生物膜的快速生长,延缓了生物量的增加,增大了填料层的比表面积,从而提高了填料层对氯苯的去除性能.

2.4 紫外单元对生物过滤单元的影响途径分析

本研究考察了联合工艺中紫外单元对生物过滤单元填料层 pH、生物膜特性和填料层结构特性的影响.综合各方面的研究结果认为,紫外单元对生物过滤单元运行性能的影响途径如图 5 所示.

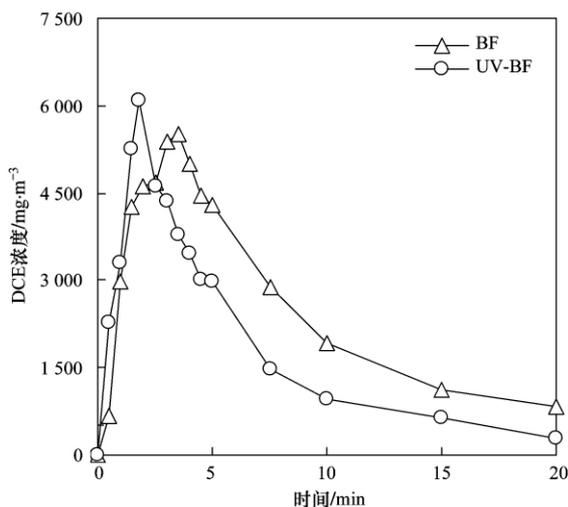


图 4 不同工艺中生物过滤塔的典型 MRTD 曲线(第 261 d)

Fig. 4 MRTD curves c_t-t of filter beds in BF process and UV-BF process

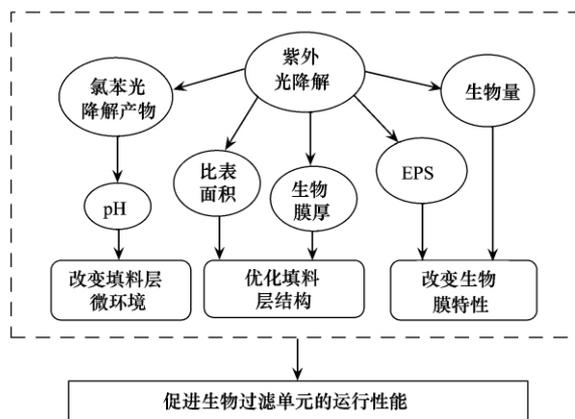


图5 紫外单元对生物过滤单元的影响途径

Fig. 5 Mechanisms of UV pretreatment on performance of the biofilter in UV-BF process

3 结论

(1) 氯苯紫外光降解产物(有机酸等)导致了生物过滤单元填料层 pH 的下降,可能降低过滤塔的氯苯去除性能。

(2) 紫外单元产生的臭氧降低了生物过滤单元生物膜厚度和生物膜的 EPS 含量,改善了生物膜的特性,提高了氯苯和营养物质(N、P等)在生物膜内的传质效率。

(3) 臭氧可以有效控制生物量过量积累,增加了填料层的比表面积,优化了填料层的结构特性,提高了污染物的反应速率。

参考文献:

[1] Leson G, Winer A M. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions [J]. Journal of Air Waste

Management Association, 1991, 41(8): 1045-1054.

- [2] 王灿,席劲瑛,胡洪营,等. 紫外光降解反应器去除氯苯气体模型的建立与应用[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 29-32.
- [3] Dena W, Ravindran V, Pirbazari M. Photooxidation and biotrickling filtration for controlling industrial emissions of trichloroethylene and perchloroethylene [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(24): 7909-7923.
- [4] Mohseni M, Zhao J L. Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(2): 146-151.
- [5] Wang C, Xi J Y, Hu H Y, et al. Advantages of combined UV photodegradation and biofiltration processes to treat gaseous chlorobenzene [J]. Journal of Hazardous Material, 2009, 171(1-3): 1120-1125.
- [6] Comte S, Guibaud G, Baudu M. Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties: Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods [J]. Enzyme Microbial Technology, 2006, 38(1-2): 237-245.
- [7] Xi J Y, Hu H Y, Zhu H B, et al. Effects of adding inert spheres into the filter bed on the performance of biofilters for gaseous toluene removal [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 23(2): 123-130.
- [8] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products [J]. Chemosphere, 2008, 73(8): 1167-1171.
- [9] Grady J R, Glen T D, Henry C L, 著. 张锡辉, 刘勇弟, 译. 废水生物处理 [M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2003. 150-158.
- [10] Tournay J, Ngwenya B T, Mosselmans J W F, et al. The effect of extracellular polymers (EPS) on the proton adsorption characteristics of the thermophile Bacillus licheniformis S-86 [J]. Chemical Geology, 2008, 247(1-2): 1-15.