

两级生物滴滤塔处理甲硫醚气体的试验研究

薛晓斌¹, 洪俊明¹, 陈益清², 尹娟², 伍健威²

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021; 2. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 采用以竹炭为填料的两级串联生物滴滤塔(BTF)去除甲硫醚(DMS),在装置停运两周后,重新启动只需3 d就可以恢复其功能。当进气DMS浓度为 $5 \sim 8 \text{ g/m}^3$ 时,两级BTF系统对其去除率可长期稳定在99%以上。当进气浓度由 5 g/m^3 提高到 20 g/m^3 时,两个BTF的去除负荷均不断增加。当进气浓度 $< 14 \text{ g/m}^3$ 时,两级BTF可基本全部去除DMS;同时随着填料层高度的增加,DMS的浓度越来越低,且二级BTF低于一级BTF。对两个BTF中的微生物进行分析,发现两个塔中的生物量均为下层>中层>上层,且二级BTF中的生物量高于一级BTF;一级BTF中的微生物主要为球菌,而二级BTF中的微生物主要为丝状菌。

关键词: 生物滴滤塔; 甲硫醚; 恢复启动; 进气浓度; 微生物特性

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0037-05

Two-stage Biotrickling Filter for Treatment of Dimethyl Sulfide Gas Stream

XUE Xiao-bin¹, HONG Jun-ming¹, CHEN Yi-qing², YIN Juan², WU Jian-wei²

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. School of Architectural and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: An experimental investigation on purification of DMS was conducted in a two-stage biotrickling filter (BTF) packed with bamboo charcoal. The results showed that it needed only three days to restart after a two-week shutdown. The DMS removal efficiency of two-stage BTFs was more than 99% of DMS under the conditions of inlet concentration $5 \sim 8 \text{ g/m}^3$. The removal load of two BTFs increased when inlet concentration grow from 5 g/m^3 to 20 g/m^3 . The removal efficiency reached 100% at an inlet concentration less than 14 g/m^3 . Furthermore, the concentration of DMS dropped with the constant increasing filler, and DMS concentration in the second BTF was less than the first. The analysis of microorganisms retrieved from two BTFs indicated that biomass decreased from bottom to top and the second BTF was more than the first. The microbial species in the first BTF was mainly cocci, while the second was filamentous bacteria.

Key words: biotrickling filter; dimethyl sulfide; re-startup; inlet concentration; microbial characteristics

有机硫恶臭气体主要包括硫醚和硫醇类物质, 具有强烈刺激性气味,对人体中枢神经系统有较强

基金项目: 深圳市科技研发资金资助项目(JCYJ20150630114140637、JCYJ20160331113033413)

通信作者: 陈益清 E-mail: chyq12@szpt.edu.cn

毒性。其中,甲硫醚(DMS)是主要的硫醚物质之一^[1],其主要产生于垃圾中转站、餐厨垃圾处理厂、垃圾填埋场等场所。

目前有机硫的治理方法有光催化氧化法、催化燃烧法、低温等离子体法、吸附法和生物法^[2]。其中,光催化氧化法和催化燃烧法因其能耗高,催化剂易中毒、难回收等问题,仍停留在实验室阶段^[3,4]。低温等离子体的稳定性欠佳^[5],吸附法的吸附剂寿命短,需要不断更换,成本高且解吸脱附过程可产生二次污染^[6,7]。与其他方法相比,生物法具有适用范围广、无二次污染、投资和运行费用低、管理方便等优点,已经发展为一种重要的恶臭气体治理方法^[8,9]。其中,生物滴滤法动力消耗低、填料不易堵塞、除污效率高且操作简单,越来越广泛地用于污水、污泥和垃圾处理与处置过程中恶臭气体的控制^[10~12]。姜安玺等利用固定化生物滴滤技术净化乙硫醇臭气,当进气浓度为 118 mg/m^3 时,出气浓度仍不高于 1 mg/m^3 。Wei等^[13]采用低温等离子体结合生物滴滤法降解甲硫醚,去除率达到99%以上。但目前采用生物滴滤塔(BTF)单独处理DMS恶臭气体的研究还鲜有报道。

笔者采用人工模拟气体,考察竹炭填料生物滴滤塔处理DMS的可行性,探讨装置重新启动阶段DMS浓度的变化、进气浓度对其去除率的影响,同时考察沿塔轴向浓度、塔内生物量和微生物种类的变化,为推动BTF应用提供依据和设计参数。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置主体为生物滴滤塔,同时包括进气系统、喷淋系统和自控系统(见图1)。生物滴滤塔塔体由玻璃材料加工而成,两个塔的内径均为80 mm,一级塔总高为2 m,填料有效高度为1.5 m;二级塔总高为1.5 m,填料有效高度为1.2 m。填料为片状竹炭,长为10~15 mm,宽为5~10 mm,比表面积为 $490\text{ m}^2/\text{kg}$ 。在试验过程中,通过调节低温恒温水浴锅的温度以及载气和空气流量来控制甲硫醚的进气浓度,氮气以一定的流量将甲硫醚气体从配气罐中吹出,经空气混合稀释后形成所需的模拟恶臭气体。两级生物滴滤塔塔顶均设有喷淋装置,采用间歇喷淋方式,每0.5 h喷淋1次,每次持续30 s,喷淋量为 12 L/h ,滤出液直接从塔底排至玻璃塔釜。为分析甲硫醚在塔内的变化情况,在一级塔从下往上填

料高度为0、470、770、1 500 mm处以及二级塔从下往上填料高度为0、430、760、900、1 200 mm处设置取样点。试验在室温和常压下进行。

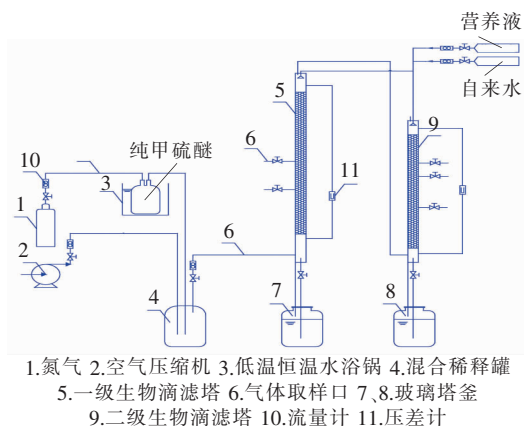


图1 生物滴滤塔净化甲硫醚气体的试验装置

Fig. 1 Biotrickling filter system for removal of DMS

1.2 分析方法

甲硫醚的浓度采用气相色谱仪测定,分析条件:进样量为 $100\text{ }\mu\text{L}$;汽化室温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$;检测器温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$;柱温为 $80\text{ }^\circ\text{C}$;载气为 N_2 ,载气流速为 30 mL/min ;分流比为10:1;检测器为氢火焰离子化检测器(FID);色谱柱为毛细管柱($30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 3.0\text{ }\mu\text{m}$)。生物量采用脂磷法测定。竹炭表面微生物采用扫描电镜(SEM)进行观察。

2 结果与讨论

2.1 生物滴滤塔恢复启动和运行效率

生物滴滤塔稳定运行一段时间后,为了考察装置停止运行后恢复启动的效果,将装置停运两周。装置停运期间没有喷淋水,也未加入甲硫醚气体。装置重新启动后,向两个BTF中加入污泥,每塔每天的投加量为 2.5 L ,连续投加5 d,同时向塔内喷淋适量的水分和营养液。营养液pH值稳定在6.0~7.0之间,其成分如下:葡萄糖为 0.5 g/L , NH_4Cl 为 0.1 g/L , KH_2PO_4 为 0.02 g/L ,在整个试验过程中每天每个塔定时投加 0.25 L 。恢复启动期间,甲硫醚的进气浓度为 $5\sim 8\text{ g/m}^3$,空气流量为 $0.9\text{ m}^3/\text{h}$,氮气流量为 10 mL/min ,同时采用自来水进行间歇喷淋,喷淋量为 12 L/h ,喷淋频率为 $0.5\text{ min}/0.5\text{ h}$ 。

恢复启动阶段BTF对甲硫醚的去除效果如图2所示。在第1、第2和第3天一级BTF的去除率分别为29.7%、40.4%和48.7%,呈稳定上升趋势,第12天达到了50.4%;同时二级BTF也表现出了相

同的变化趋势,第1、第2和第3天的去除率分别为78.0%、92.5%和98.6%,第12天达到了99.9%,污染物基本被完全去除,完成了装置的恢复启动。

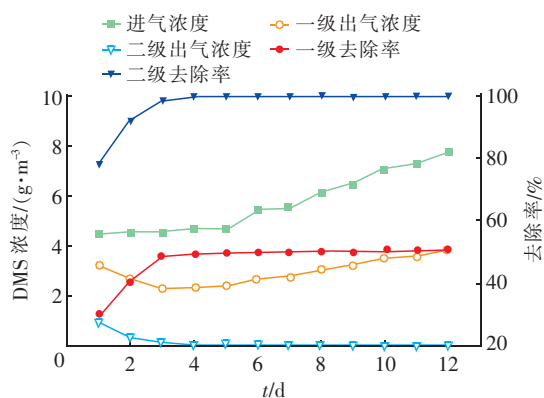


图2 恢复启动阶段生物滴滤塔对甲硫醚的净化效果

Fig. 2 Purifying effect of DMS in BTF during re-startup phase

2.2 进气浓度对去除效率的影响

装置恢复启动并稳定运行后,在进气量为0.9 m³/h、自来水喷淋量为12 L/h的条件下,考察生物滴滤塔内DMS的净化效率与入口DMS浓度的关系,结果如图3和图4所示。

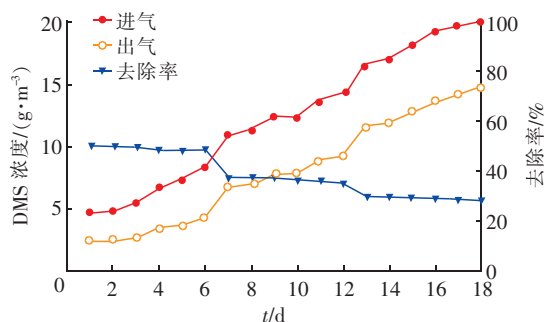


图3 一级BTF进气浓度与去除率的关系

Fig. 3 Relationship between inlet concentration and removal efficiency in first BTF

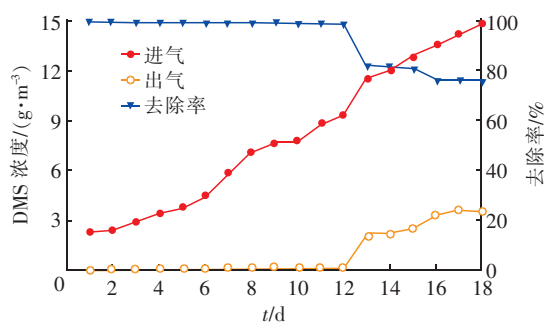


图4 二级BTF进气浓度与去除率的关系

Fig. 4 Relationship between inlet concentration and removal efficiency in second BTF

由图3可见,进气DMS浓度为5~8 g/m³时,一级BTF对甲硫醚的去除率基本稳定在50%左右;第7天浓度由8 g/m³增加到11.3 g/m³时,一级BTF的去除率由50%降至37%左右;第7~12天,进气浓度逐步提高到14 g/m³,去除率微降到35%左右;第13天浓度提高到16.8 g/m³,去除率进一步下降到30%左右;第13~18天进气DMS浓度继续提高到20 g/m³,但去除率基本维持在30%不变。

由于两个生物滴滤塔串联,所以一级生物滴滤塔的出气即为二级生物滴滤塔的进气。由图4可知,尽管在第1~12天二级BTF的进气浓度由2.3 g/m³增加到9.5 g/m³,但去除率均维持在98%以上。第13天,二级BTF的进气浓度由9.5 g/m³增加到11.4 g/m³,去除率则由98%急速下降到81.7%左右。之后,随着进气浓度由11.4 g/m³逐渐增加到15 g/m³,去除率缓慢降到76.7%左右。

比较图3和图4可以发现,两级BTF系统在进气浓度高于14 g/m³时去除率才会有明显的下降,这可能是由于进气浓度增长到一定程度时,BTF对DMS的降解能力达到最大,继续增加进气浓度则可能超过BTF的去除能力,导致净化效率的降低。同时,二级BTF的进气浓度低于一级BTF,但去除率却远远高于后者,这可能是由于两个BTF中微生物的种类不同所致。

图5反映了一级BTF和两级串联BTF入口容积负荷与去除负荷的关系。当入口容积负荷为9.1~16.0 mg/(m³·min)即进气浓度为4.55~8.0 g/m³时,一级和两级串联BTF的容积去除负荷均随着入口容积负荷的增加而成比例增加。当系统的入口容积负荷增加至22.6 mg/(m³·min)即进气浓度为11.3 g/m³时,一级BTF的去除负荷增加缓慢,对甲硫醚的去除率低于50%,然而两级串联BTF的去除负荷还是随入口容积负荷的增加而呈比例增加,对甲硫醚的去除率基本维持在100%,这说明二级BTF对甲硫醚的去除能力大于一级BTF。当系统的入口容积负荷增加至33.0 mg/(m³·min)即进气浓度为16.5 g/m³时,两级串联BTF的去除负荷虽然随着入口容积负荷的增加有所放缓,但是增加的幅度还是较一级BTF的大,所以二级BTF对甲硫醚的去除能力还是大于一级BTF。因此,当甲硫醚的入口容积负荷>16.0 mg/(m³·min)时,一级BTF对甲硫醚的去除能力低于二级BTF。

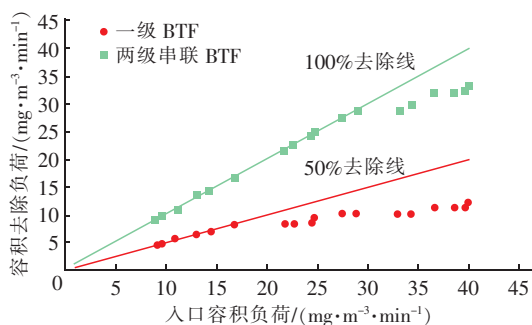


图5 甲硫醚入口负荷与去除负荷的关系

Fig. 5 Relationship between inlet load and elimination capacity of DMS

2.3 沿塔轴向不同部位对DMS的去除

在进气量为 $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ 、自来水喷淋量为 12 L/h 的条件下,考察入口甲硫醚浓度为 $18 \sim 20 \text{ g/m}^3$ 时,生物滴滤塔沿程不同部位对甲硫醚的去除效果,结果见图6。

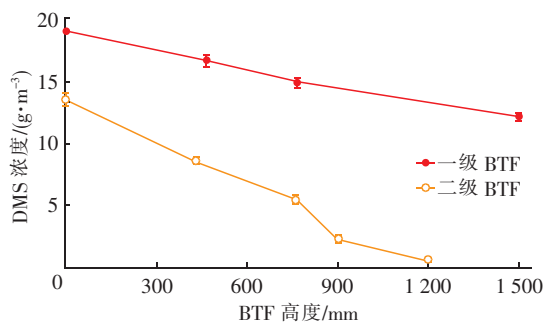


图6 生物滴滤塔沿程甲硫醚浓度的变化

Fig. 6 Outlet concentration of DMS along BTF

由图6可知,两个BTF中沿程DMS的浓度均不断降低,二级BTF中的DMS浓度均低于一级BTF,且其下降的速度快于一级,这与2.2节的分析相一致。分析原因可能是随着填料高度的不断增加,气体在塔内的停留时间延长,由气相进入液相的量增多,所以净化效率得到大幅度提升。因此在处理含DMS等臭气时,应依据气体的浓度、流量及排放标准等具体情况,确定填料层高度或层数,从而减少制作与运行成本。

2.4 生物量分析

生物滴滤塔内填料上的生物量是评价反应器性能的重要参数之一^[14],由于难以准确测定BTF内生物量,所以采用磷脂的含量来表征生物量的变化^[15]。在进气量为 $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ 、进气浓度为 $18 \sim 20 \text{ g/m}^3$ 的条件下,于两个塔的上部(填料高度分别为1500和1200 mm)、中部(填料高度分别为770和

760 mm)、下部(填料高度分别为470和430 mm)取填料分析生物量,结果见图7。

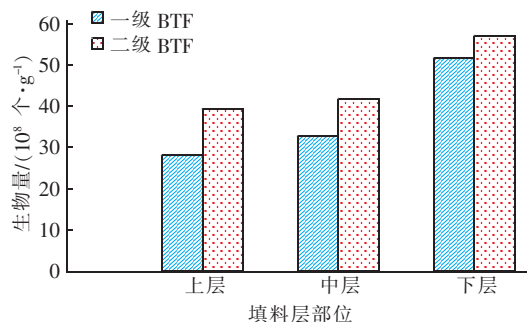


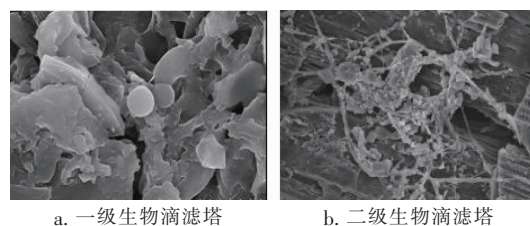
图7 生物量沿程分布

Fig. 7 Biomass distribution along BTF

稳定运行期,填料上生物膜的生长与脱落处于动态平衡,生物量基本维持不变,老化的生物膜随营养液的更换被排出系统。由图7可知,二级BTF不同填料层的生物量均高于一级生物滴滤塔,并且两级BTF呈现相同的变化趋势,均为下层生物量最高,其次是中层,上层填料上的生物量最低,这与Jiang等^[16]的研究结果一致。这是因为装置由下部进气,因此下层和中层的生物膜能够得到充足的养分,繁殖较快,数量也较高,而在气体到达上层时其浓度已经很低,加之喷淋还带走了一些生物量,影响到微生物的生长和繁殖。BTF的各层去除率为下层>中层>上层,与生物量的分布规律一致,表明生物量会直接影响对污染物的去除效果。另外,在相同填料高度下二级BTF的生物量大于一级BTF,所以其对甲硫醚的去除能力强于一级BTF。

2.5 竹炭表面生物相分析

图8为竹炭表面负载微生物后的SEM照片。



a. 一级生物滴滤塔

b. 二级生物滴滤塔

图8 两级生物滴滤塔竹炭表面生物膜的SEM照片

Fig. 8 SEM images of bamboo charcoal after biofilm formation in BTFs

直接接种好氧池的活性污泥后,降解臭气的优势菌种被筛选出来。从图8可以看出一级BTF的微生物主要为球菌,而在二级BTF竹炭的表面则粘附了大量的丝状菌。两个BTF竹炭表面的微生物

种类不同,可能是由于甲硫醚经一级生物滴滤塔降解后其中夹杂有部分降解产物,改变了气体的组成,从而使得降解优势菌种发生变化。同时二级 BTF 竹炭表面附着的微生物密集,也较好地回答了二级 BTF 的去除率明显高于一级 BTF 的问题。

3 结论

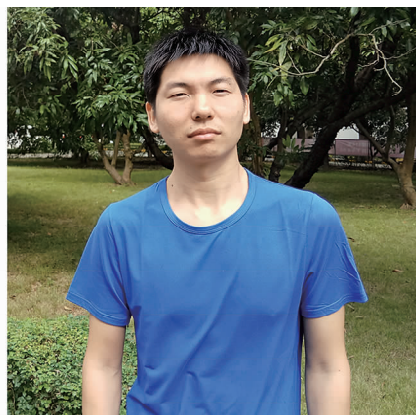
① BTF 停运两周后重新启动,当进气浓度在 $5 \sim 8 \text{ g/m}^3$ 时,两级滤塔只需 3 d 就能恢复其性能,其中一级 BTF 对 DMS 的去除率达到 48.7%,二级 BTF 对 DMS 的去除率高达 98.6%。

② 当进气浓度由 5 g/m^3 提高到 20 g/m^3 时,一级滤塔的去除率由 50% 降到了 30% 左右,而二级滤塔的去除率只有当浓度 $> 12 \text{ g/m}^3$ 时,才从 98% 降到 76% 左右。两个 BTF 的去除负荷均随进气负荷的增加而增加。随着 BTF 填料高度的增加,沿程的 DMS 浓度越来越低,并且二级 BTF 的出气浓度均低于一级 BTF。

③ 二级 BTF 不同填料层单位填料上的生物量均高于一级 BTF,并且两级 BTF 呈现相同的变化趋势,均为下层生物量最高,其次是中层,上层填料上的生物量最低。一级 BTF 竹炭表面的微生物主要为球菌,二级 BTF 的则主要为丝状菌。

参考文献:

- [1] Wang Z, Liu J, Dai Y, *et al.* CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor[J]. J Hazard Mater, 2012, 215(4): 25-31.
- [2] 张帆,王祖武,吴晓璇,等. 有机硫恶臭气体治理方法的研究进展[J]. 湖北理工学院学报, 2013, 29(4): 24-27.
- [3] 李守信,宋剑飞,李立清,等. 挥发性有机化合物处理技术的研究进展[J]. 化工环保, 2008, 28(1): 1-7.
- [4] 牛茜,李兵,徐校良,等. 催化燃烧法处理挥发性有机化合物研究进展[J]. 现代化工, 2013, 33(11): 19-23.
- [5] 李长英,陈明功,盛楠,等. 挥发性有机物处理技术的特点与发展[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 917-925.
- [6] 刘海艳,易红宏,唐晓龙,等. 分子筛吸附脱除燃煤烟气硫磺的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(6): 1347-1352.
- [7] Baur G B, Yuranov I, Renken A, *et al.* Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: the role of surface morphology[J]. Adsorption, 2015, 21(6/7): 479-488.
- [8] Mathur A K, Majumder C B. Biofiltration and kinetic aspects of a biotrickling filter for the removal of paint solvent mixture laden air stream[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(3): 1027-1036.
- [9] 齐国庆,刘发强,刘光利. 生物洗涤预处理炼油污水厂恶臭气体中试研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版, 2011, 36(4): 61-64.
- [10] 伍永钢,任洪强,丁丽丽. 新型聚乙烯填料生物滴滤床净化硫化氢气体运行特性[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1451-1456.
- [11] Ramírez M, Fernández M, Granada C, *et al.* Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(5): 4047-4053.
- [12] 张华新,李顺义,杨松波,等. 多层生物滤塔净化硫化氢废气研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 157-159.
- [13] Wei Z S, Li H Q, He J C, *et al.* Removal of dimethyl sulfide by the combination of non-thermal plasma and biological process[J]. Bioresour Technol, 2013, 146(10): 451-456.
- [14] 胡俊,郑江玲,吴越新,等. 生物滴滤塔降解甲苯废气长期运行生物膜相特性研究[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 2979-2986.
- [15] 李冬梅,施雪华,孙丽欣,等. 磷脂脂肪酸谱图分析方法及其在环境微生物学领域的应用[J]. 科技导报, 2012, 30(2): 65-69.
- [16] Jiang X, Yan R, Tay J H. Transient-state biodegradation behavior of a horizontal biotrickling filter in co-treating gaseous H_2S and NH_3 [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2009, 81(5): 969-975.



作者简介:薛晓斌(1989-),男,河南灵宝人,硕士,主要从事环境污染控制研究。

E-mail: 2542511961@qq.com

收稿日期: 2016-09-24