

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 白举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山铈矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铈在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪灏, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

膜生物反应器处理甲苯性能及机制

叶杞宏, 魏在山*, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟

(中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: 采用膜生物反应器处理甲苯有机废气, 研究了进气浓度、停留时间、循环液喷淋密度和 pH 值对甲苯去除率的影响. 膜生物反应器能高效净化挥发性有机废气, 甲苯去除率可达 99%. 适宜运行条件为: pH 值为 7.2、停留时间为 6.4 s、循环液喷淋密度为 $2.5 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 采用 GC-MS 分析出口气样, 研究结果表明乙醛酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) 和乙烯基甲酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) 为甲苯生物降解的中间产物. 膜生物反应器处理甲苯机制为甲苯气体通过中空纤维膜传质到生物膜, 被生物降解为乙醛酸和乙烯基甲酸, 然后继续好氧降解为最终产物二氧化碳和水.

关键词: 膜生物反应器; 挥发性有机物 (VOCs); 甲苯

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2558-05

Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors

YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, LI Hua-qin, ZHANG Zai-li, FAN Qin-juan

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The performance of a membrane bioreactor for treatment of toluene as a model pollutant is presented. Effects of toluene inlet concentration, residence time, spray density and pH of liquid phase on the toluene removal rate were evaluated. The experimental results showed that the toluene removal efficiency reached 99%. The optimal pH, residence time and spray density were 7.2, 6.4 s and $2.5 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, respectively. The gas-phase biodegradation intermediate products were acetaldehyde acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) and vinyl formic acid ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), which were identified by means of gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The mechanism of toluene degradation using a membrane bioreactor can be described as the combination of mass transfer from hollow fiber membrane to biofilm and biological degradation. Toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) and oxygen diffused from the gas phase to the wet layer of the biofilm and were then consumed by the microbial communities. Toluene was oxidized to the intermediate organic products such as acetaldehyde acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) and vinyl formic acid ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), and the intermediate products were then converted to CO_2 and H_2O through continuous biological oxidation reactions.

Key words: membrane bioreactor; volatile organic compounds (VOCs); toluene

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是一类常见大气污染物, 大多具有毒性, 部分已被列入致癌物; 当 VOCs 含量达到一定浓度时, 人会感到头痛、恶心、呕吐、乏力等症状, 严重的还会出现昏迷, 甚至会伤害人的肝脏、肾脏和神经系统, 对环境、动植物的生长及人类健康造成巨大的危害^[1].

目前挥发性有机物处理方法有吸附法、吸收法、冷凝法、膜分离法、气提法、蒸馏法、等离子体法、直接燃烧法、催化法和生物法等. 与物理化学方法相比, 生物法具有运行费用低、无二次污染等优点. 采用生物填料塔处理低浓度甲苯有机废气的工业应用, 生物净化效率可保持在 90% 左右^[2]. 采用恶臭假单胞菌为菌源接种的生物滴滤塔处理含甲苯废气, 最大体积去除负荷可达 $105.35 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ ^[3]. 国外采用生物过滤、堆肥基床、废

物为填料的生物过滤处理甲苯气体^[4~7].

传统生物法处理废气主要通过气液传质、生物膜吸附和生化降解. 挥发性有机气体大多难溶于水, 气液传质速率慢, 因此传统生物净化设备如生物洗涤塔、生物滤池、生物滴滤池等处理有机废气具有一定的局限性. 膜生物反应器 (membrane biofilm reactor, MBfR) 作为一种新型废气生物处理方法, 将膜分离技术与生化反应器相结合, 充分利用气体膜传质和微生物处理废气中有机污染物, 通过膜材料提高传质效果, 并提供较大的比表面积作为生物降解的传质界面, 增强了降解效果^[8], 它作为最具发展潜力的工业废气处理方法之一, 愈来愈受到人们

收稿日期: 2011-10-04; 修订日期: 2012-02-12

基金项目: 广东省科技计划项目 (2011A030700010); 企业委托横向项目 (7102651, 7101614)

作者简介: 叶杞宏 (1989 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废气生物处理新技术, E-mail: 283737880@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: wzs89@126.com

的重视.中空纤维膜生物反应器处理二甲苯,净化效率可达 92%^[9],采用复合型平板膜生物反应器净化甲苯废气,获得了最大生化降解量 $609 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ ^[10].本研究采用中空纤维膜生物反应器处理甲苯有机废气,考察影响因素并研究降解过程机制,以期对挥发性有机废气的膜生物处理反应器产业化应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置与方法

膜生物反应器处理甲苯有机废气的实验流程如图 1 所示.膜生物反应器是由自制的中空纤维膜组件,它由聚偏氟乙烯(PDVF)制成,微孔平均孔径为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$,单根中空纤维膜外径为 $450 \mu\text{m}$,壁厚 $40 \sim 50 \mu\text{m}$.整个膜生物反应器的内径为 70 mm ,长 190 mm .膜的容积为 106 mL .挥发性有机废气采用动态法配制,甲苯气体与压缩机空气混合后从器底进入膜生物反应器,在上升的过程中混合气体由膜内扩散传质至膜外的生物膜表面,与湿润生物膜接触被微生物降解,净化后的气体从器顶排出.实验在常温($16 \sim 29^\circ\text{C}$)下进行,采用逆流操作,循环液体从顶向下喷淋,在中空纤维膜外自上向下流动,由底排出至循环液储槽,再由循环水泵抽回膜生物反应器顶.定期向循环液储槽投加氮磷营养液,维持微生物的生长繁殖活动.实验用微生物来自某生活污水处理厂的曝气池活性污泥.利用筛选驯化获得的微生物菌种,直接在膜生物反应器进行动态培养和挂膜.

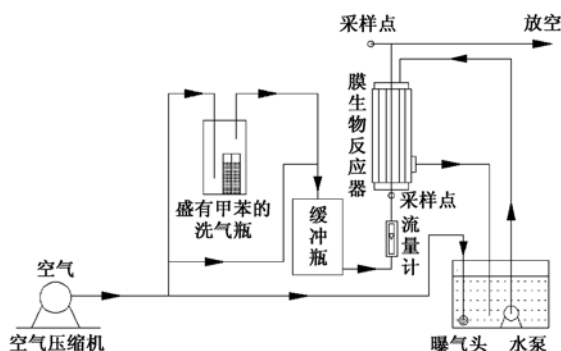


图 1 膜生物反应器处理甲苯废气实验流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the MBfR for toluene removal

1.2 分析方法

甲苯气体浓度采用美国 RAE Systems 的 PGM-7600 型挥发性有机物(VOCs)检测仪监测;气体流量用玻璃转子流量计测定,测量范围为 $0.06 \sim 0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;循环液 pH 值用上海三信仪表厂的 pHB-3 型笔式 pH 计测定.

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析方法:采用固体吸附-加热解吸的方法处理气体样品.采用 Tenax-TA 和 5A 分子筛复合材料作为吸附剂,采样管内径 6.0 mm ,长 25 cm ;前段装 200 mg Tenax-TA 吸附剂,后段装 200 mg 5A 分子筛,两端用不锈钢筛网堵住.使用前通高纯氮气, 250°C 老化 2 h .色谱柱为石英毛细管气相色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i. d.} \times 0.25 \mu\text{m}$),初始柱温为 50°C ,保持 5 min 后以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 160°C ,保持 10 min ,再以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 220°C ,保持 5 min .载气为高纯氮气(纯度为 99.999%),柱流量为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,以 1 mL 玻璃注射器吸取解吸气体手动进样,进样气量为 1 mL ,流比为 $10:1$.色谱-质谱接口温度 230°C ;EI 源,电子能量 70 eV ;离子源温度 220°C ;全扫描(Scan)方式定性,质量扫描范围为 $15 \sim 500 \text{ u}$.

2 结果与分析

2.1 膜生物反应器运行稳定性

在进气质量浓度为 $25 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,循环液 pH 值为 $6.5 \sim 7.5$,喷淋密度为 $1 \sim 5 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,进气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,膜生物反应器处理甲苯废气的连续运行 31 d ,实验结果如图 2 所示.膜生物反应器在挂膜的第 $1 \sim 3 \text{ d}$,甲苯的去除效率达到 88% ;第 4 d 便有明显下降趋势,第 5 d 甲苯去除率达到最低 73.3% ;从第 6 d 起甲苯去除率逐渐升高,直至第 24 d 达到 97.9% ,之后渐趋稳定,并最终稳定在 98% 左右,最高可达 99% .系统启动 3 d 内保持较高的甲苯去除率,分析其原因是由于中空纤维膜的表面积比较大、传质效果好,甲苯通过中空纤维膜后即被悬浮污泥吸附,进而降解,所以出气口甲苯浓度较低,净化效率较高.第 $4 \sim 5 \text{ d}$ 甲苯去除率下降,是因为膜生物反应器没有完成生物挂膜,生物降解甲苯能力较弱,膜内甲苯足够富集,膜分离甲苯通过气液传质到生物膜不能完全降解,同时生物膜的形成成为传质过程增加了额外的阻力;这与国内学者研究平板膜生物反应器处理甲苯现象相似^[11].第 $6 \sim 24 \text{ d}$ 甲苯去除率逐渐升高,由 73.3% 增加到 97.9% ,说明中空纤维膜表面的生物膜已形成,生物膜内可降解甲苯有机物的微生物生长活跃,以甲苯为唯一碳源,进行生长和正常的新陈代谢,具备了甲苯降解能力.在甲苯气体进气质量浓度为 $200 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,进气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,循环液喷淋密度为 $2.5 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,循环液 pH 值为 7.2 的条件下,第 $24 \sim 31 \text{ d}$ 甲苯去除率基本稳定,最

高净化效率达 99%。

按照吸附-生物膜理论,挥发性有机物等污染物吸附在生物膜表面后,会被微生物捕获,并降解为 CO_2 和 H_2O ,由生物化学法吸收时为气膜控制。按照吸收-生物膜理论,甲苯有机废气成分首先同水接触并溶于水中,由气相转移到液相;污染物被生物膜吸附,有机成分被微生物吸收;微生物将污染物转化为无害的化合物^[12]。传统生物过(滴)滤装置处理甲苯有机废气,实现有机废气的第一步必须将污染物从气相转移到液相或生物膜表面。Henry 常数是衡量气液传质效果的指标,25℃ 甲苯的 Henry 常数为 6.73×10^{-4} ^[13],甲苯难溶于水,气液传质速率慢,传统生物过(滴)滤法对甲苯的去除能力较小^[9]。膜生物反应器(MBR)是利用中空纤维膜传质和微生物处理废气中甲苯有机废气,气相主体的污染物通过中空纤维膜,向液相主体一侧扩散,由于中空纤维膜具有较大的气液界面和优良的传质性能,提高了传质效果;并提供较大的比表面积作为生物降解的传质界面,有利于微生物的增长并提高单位体积的生物量,可提高对甲苯去除效率和容积负荷率,增强了生物降解效果,对难溶于水的废气的处理有较大潜能。

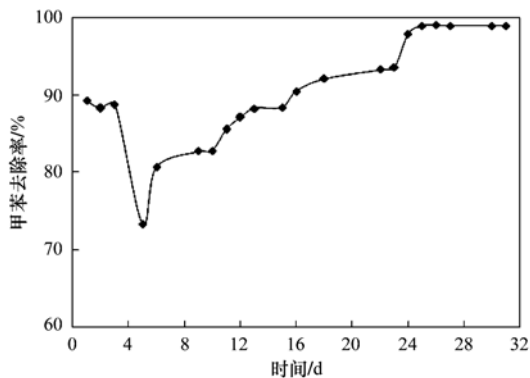


图2 膜生物反应器长时间运行曲线

Fig. 2 Long-term run curve of the MBR

2.2 进气浓度对甲苯去除率的影响

在进气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 7.2$, 喷淋密度为 $3 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 温度为 23°C 的条件下,进气浓度对甲苯去除率的影响如图3所示。在进气质量浓度为 $9 \sim 361 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的范围内,随着进气浓度逐渐升高,甲苯的去除率相对稳定在 96.9% 以上。当进气质量浓度高于 $361 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 甲苯净化效率有明显的下降趋势,在进气质量浓度为 $512 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的时候,甲苯去除率为 93%。分析原因有二:①膜生物反应器的容积有限,甲苯的生物降解量也有限。随着浓

度的增大,甲苯的生物降解量随之增大,当生物降解量达到满负荷的时候,净化效率出现明显的下降。②通过动态制气法得到甲苯废气,在气体流量一定的情况下,氧气含量一定,而混合甲苯的进气浓度越高,则意味着氧气含量与甲苯含量的比例越低,氧气的传质效果下降。膜生物反应器处理甲苯属于好氧系统,氧气含量不足会抑制微生物的活性,好氧趋向厌氧发展,最终使得甲苯去除率下降^[13]。PDVF 膜对氧的通量会较好,生物膜中主要的甲苯降解菌在通常情况下都为好氧细菌,生物循环水的溶解氧(DO)值应控制在 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,一旦生物循环水的 DO 值 $< 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,会造成膜生物反应器部分缺氧甚至厌氧导致甲苯降解微生物活性降低,去除率下降,则需通过曝气装置使 DO 值保持在 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。

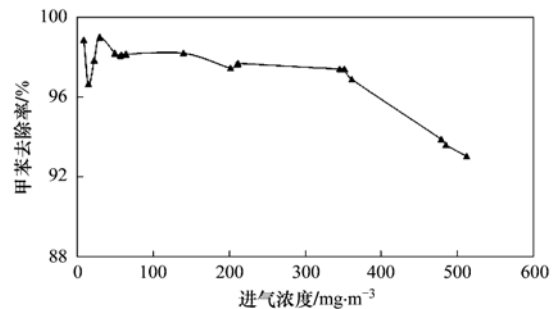


图3 进气浓度对甲苯去除率的影响曲线

Fig. 3 Influence of inlet concentration on toluene removal efficiency

2.3 气体停留时间对甲苯去除率的影响

中空纤维膜生物反应器的停留时间以膜的容积即参与反应的膜的容积计算^[13],以膜的容积计算甲苯气体停留时间,进气速率为 $0.1 \sim 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,相应的气体停留时间为 $6.4 \sim 64 \text{ s}$ 。在喷淋密度为 $3 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、进气浓度为 $340 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\text{pH} = 7.2$ 的实验条件下,甲苯去除率随气体停留时间的变化如图4所示。可见,停留时间为 6.4 s 时甲苯去除率已达 94.9%,随着气体停留时间延长,膜生物反应器对甲苯气体的去除率逐渐增大,当停留时间延长到 21 s 时,甲苯去除率基本稳定在 98% 左右。因此适宜的气体停留时间为 6.4 s ,此时甲苯去除率 94% 以上。气体停留时间越长就越有利于气体膜分离、气液传质和生物降解,可实现对目标废气的去除,因此延长气体停留时间有利于生物膜对甲苯的充分降解;但气体停留时间的延长将增大膜生物反应器的体积,增加设备投资,所以工程应用应选择适宜停留时间,既能有效去除目标废气,又能降低设备费用。

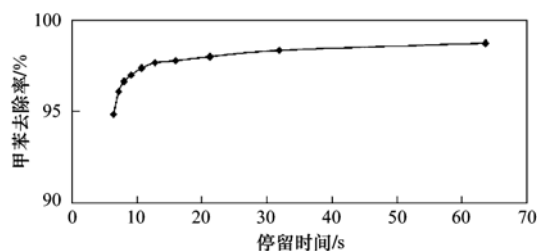


图4 停留时间对甲苯去除率的影响曲线

Fig. 4 Influence of residence time on toluene removal efficiency

2.4 喷淋密度对甲苯去除率的影响

生物循环喷淋液供给微生物正常代谢所必需的氮、磷及其它一些微量元素,产生的湿度环境有利于微生物生存,带走老化生物膜、促进新生物膜生成,让整个膜生物反应器系统保持稳定生物净化能力.在进气浓度为 $340 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,进气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,循环液 pH 为 7.2 条件下,调节喷淋密度的范围为 $0.15 \sim 4.21 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,循环液喷淋密度对甲苯去除率的影响如图 5 所示.从中可知,随着喷淋密度增大,甲苯去除率先增大而后平稳;喷淋密度由 $0.15 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 增加到 $2.35 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,甲苯去除率由 96.9% 增加到 98.4%;但进一步增大喷淋密度,甲苯去除率维持在 98.5% 左右,这是因为甲苯为挥发性物质且难溶于水,增大循环液喷淋液量不利于气流甲苯与生物膜实现有效传质.因此,在实际操作中循环液喷淋量只需要达到润湿生物膜即可^[13],这样也使得生产过程中的运行费用降低.

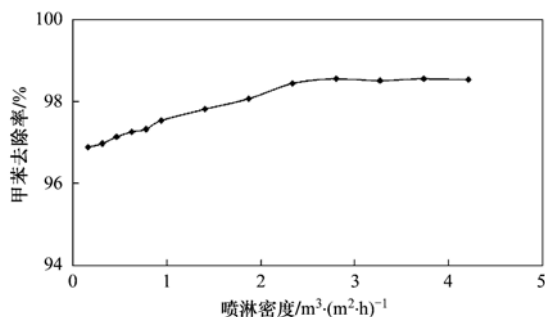


图5 喷淋密度对甲苯去除率的影响曲线

Fig. 5 Influence of spray density on toluene removal efficiency

2.5 循环液 pH 值对甲苯去除率的影响

pH 值对微生物生长十分重要,直接影响微生物的生物活性.采用 NaOH 或 HNO_3 水溶液调节循环液 pH 值.在进气浓度为 $340 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,进气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,喷淋密度为 $2.5 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 条件下,循环液 pH 值对甲苯去除率的影响如图 6 所示. pH 值为 7.0 ~ 7.5 时,它对生物膜的降解能力影响

较小,甲苯去除率可维持在 98% 以上,但当 pH 值 < 7.0 或 > 7.5 时,甲苯去除率明显降低. Kim 等^[14]采用膜生物反应器净化甲苯废气的实验中,采用 NaOH 水溶液调节把 pH 值控制在 7.2,而 Kumar 等^[15]则把 pH 值调节在 7.3 ~ 7.5 的范围内;降解甲苯的微生物适宜生长在中性或偏碱的环境中,当环境处于偏酸性的时候,微生物活性被抑制,降解甲苯能力会下降.在膜生物反应器正常运行的情况下,降解甲苯的循环液 pH 值变化较小,但系统受到其它污染物影响而致 pH 值下降的时候,应尽快调节循环液 pH 值,确保微生物处于适宜的生长环境并且系统运行稳定.

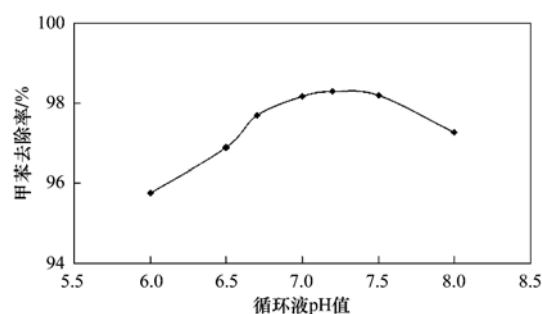


图6 循环液 pH 对甲苯去除率的影响曲线

Fig. 6 Influence of pH on toluene removal efficiency

2.6 GC-MS 分析与反应过程机制探讨

在膜生物反应器处理甲苯气体的稳定运行期,采集膜生物反应器出口气体样品,并利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行分析样品,通过质谱库搜索可定性确定气样的组分,出口气体组分 GC-MS 分析结果如图 7 所示.出气口气体中检测出 3 种物质:乙醛酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$, $m/z = 74$) 和乙烯基甲酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, $m/z = 72$) 和二氧化碳 (CO_2).乙醛酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) 和乙烯基甲酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) 是不完全氧化的中间产物, CO_2 是甲苯生物降解的最终产物.

甲苯的代谢途径是先通过甲苯单加氧酶或双加氧酶形成邻苯二酚中间产物,然后通过邻位切割或间位切割开环^[16].根据 GC-MS 分析测试结果,可推导出甲苯的膜生物降解途径如图 8 所示.第一步,甲苯气体与膜接触,在膜的表面溶解产生的浓度梯度使气体在膜中向前扩散,到达膜的另一侧被生物膜捕获;第二步,甲苯被好氧生物降解,通过甲苯双加氧酶得到关键中间产物 3-甲基邻苯二酚或顺甲苯二氢二醇,然后在邻苯二酚 2,3 双加氧酶的作用下开环进入三羧酸循环^[16];继续生物降解为乙醛酸和乙烯基甲酸等气相中间产物;乙醛酸和乙烯基甲酸继续被好氧生物降解,最终分解为二氧化碳和水.

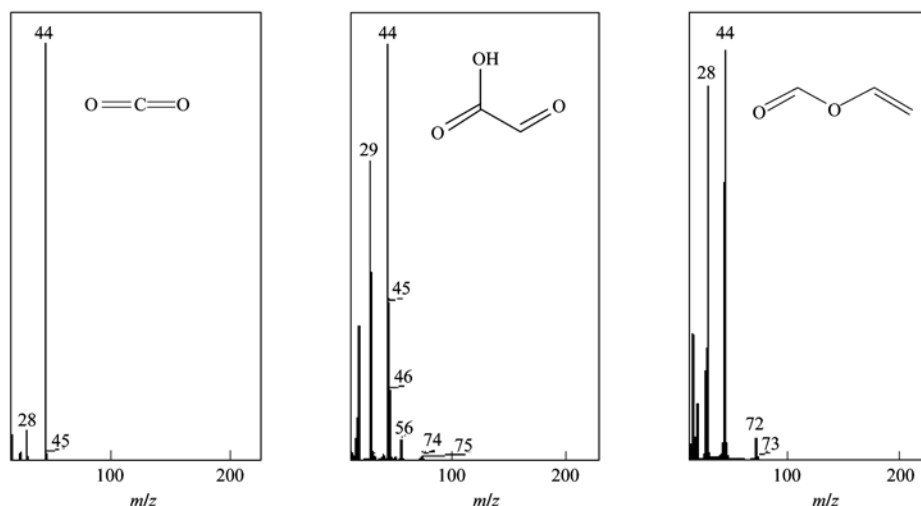


图7 甲苯生物降解出口气体组分 GC-MS 分析

Fig. 7 Gas chromatographic-mass spectrometry of outlet stream samples from toluene biodegradation

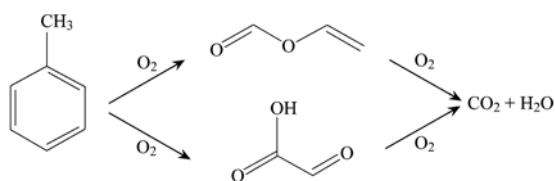


图8 甲苯生物降解途径

Fig. 8 Proposed biodegradation pathways of toluene

3 结论

(1) 采用膜生物反应器能够有效净化甲苯气体, 甲苯去除率可达 99%. 适宜运行参数为: 循环液喷淋密度为 $2.5 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 循环液 pH 值为 7.2, 停留时间为 6.4 s.

(2) GC-MS 分析研究结果表明乙醛酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$) 和乙烯基甲酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) 为甲苯生物降解的中间产物. 膜生物反应器处理甲苯机制为甲苯气体通过中空纤维膜传质到生物膜, 被生物降解为乙醛酸和乙烯基甲酸, 然后继续好氧降解为最终产物二氧化碳和水.

参考文献:

- [1] 伊冰. 室内空气污染与健康[J]. 国外医学(卫生学分册), 2001, **28**(3): 167-169.
- [2] 杨显万, 孙珮石, 黄若华, 等. 生物法净化低浓度挥发性有机废气研究[J]. 中国工程科学, 2001, **9**(3): 64-68.
- [3] 张书景, 李坚, 李依丽, 等. 恶臭假单胞菌生物滴滤塔净化甲苯废气的研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1866-1872.
- [4] Hwang S J, Tang H M. Kinetic behavior of the toluene biofiltration process [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1997, **47**(6): 664-673.
- [5] Delhoménie M C, Bibeau L, Bredin N, et al. Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed [J]. Advances in Environmental Research, 2002, **6**(3): 239-254.
- [6] Singh R S, Agnihotri S S, Upadhyay S N. Removal of toluene vapour using agro-waste as biofilter media [J]. Bioresource Technology, 2006, **97**(18): 2296-2301.
- [7] Znad H T, Katoh K, Kawase Y. High loading toluene treatment in a compost based biofilter using up-flow and down-flow swing operation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **141**(3): 745-752.
- [8] Zhao W T, Huang X, Lee D J. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system [J]. Separation and Purification Technology, 2009, **66**(2): 279-286.
- [9] 修光利, 张晓峰, 赵康, 等. 中空纤维膜生物反应器处理二甲苯废气[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(10): 2287-2292.
- [10] Kumar A, Dewulf J, Vercruyssen A, et al. Performance of a composite membrane bioreactor treating toluene vapors: Inocula selection, reactor performance and behavior under transient conditions [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(8): 2381-2387.
- [11] 赵阳. 膜生物反应器处理挥发性有机废气研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010. 42-45.
- [12] 孙珮石, 杨显万, 谢蕴国, 等. 生物法净化低浓度挥发性有机废气的动力学问题探讨[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(2): 153-158.
- [13] Zhao Y, Liu Z J, Liu F X, et al. Cometabolic degradation of trichloroethylene in a hollow fiber membrane reactor with toluene as a substrate[J]. Journal of Membrane Science, 2011, **372**(1-2): 322-330.
- [14] Kim D J, Kim H. Degradation of toluene vapor in a hydrophobic polyethylene hollow fiber membrane bioreactor with *Pseudomonas putida* [J]. Process Biochemistry, 2005, **40**(6): 2015-2020.
- [15] Kumar A, Dewulf J, Luvsanjamba M, et al. Continuous operation of membrane bioreactor treating toluene vapors by *Burkholderia vietnamiensis* G4 [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **140**(1-3): 193-200.
- [16] 冷玲, 张迹, 李顺鹏. 甲苯降解菌 JB-1 的分离、鉴定与降解特性[J]. 应用与环境生物学报, 2010, **16**(1): 118-121.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行