



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202303017 中图分类号 X511 文献标识码 A

尤菊平, 赖律铮, 邵杰, 等. 复合微生物菌剂强化处理石化污水处理站的 VOCs 废气[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2243-2248. [YOU Juping, LAI Lyuzheng, SHAO Jie, et al. Enhanced treatment of VOCs waste gas of petrochemical sewage treatment station by composite microbial agent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2243-2248.]

复合微生物菌剂强化处理石化污水处理站的 VOCs 废气

尤菊平¹, 赖律铮¹, 邵杰¹, 刘浩阳^{1,2}, 周佳宇^{1,2}, 孔宪旺¹, 陈建孟², 陈东之^{1,✉}

1. 浙江海洋大学浙江省石油化工环境污染控制重点实验室, 舟山 316022; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014

摘要 针对某石油化工企业污水处理站产生的大气量混合挥发性有机废气 (VOCs) 成分复杂、净化率低的难题, 在其原有箱式生物滴滤塔 (BTF) 中投加特异复合微生物菌剂强化混合废气的净化。结果表明: 混合废气主要成分为 12 种 C₄-C₈ 烷烃类物质和 7 种苯类污染物; 随着环境温度的变化, 废气中 VOCs 总质量浓度为 40~150 mg·m⁻³; 投加由 6 种功能微生物组成的混合菌剂之后, BTF 对混合废气中 TVOCs 去除率提高了 180%, 为对照组的 2.8 倍。该项目的成功实施可为微生物复合菌剂的工程应用提供参考。

关键词 混合 VOCs 废气; 复合微生物菌剂; 生物滴滤塔; 工程实践

石油化工行业排放的含挥发性有机污染物 (volatile organic compounds, VOCs) 废气成分较复杂^[1], 包括醛类、烃类、硫化物等。若不加以处理, 不仅会引起城市臭氧、PM_{2.5} 等区域大气环境问题, 还会威胁人群健康与生态安全。“十四五”规划提出坚持源头防治、综合施策, 强化多污染物协同控制和区域协同治理, 加快挥发性有机物排放综合整治, 氮氧化物和挥发性有机物排放总量分别下降 10% 以上^[2]。因此, VOCs 的高效治理已成为研究热点。

VOCs 处理技术有氧化催化等化学技术^[3]、冷凝吸附等物理技术^[4]和生物技术^[5]。相较于物理和化学法, 生物技术绿色安全、成本低、无二次污染, 特别是对低浓度、高通量 VOCs 废气的去除更加有效^[6]。张克萍等^[7]在某树脂制造企业废气处理的生物滴滤塔内接种活性污泥和 1,2-二氯乙烷降解菌 *Starkeya* sp.T2 并运行 40 d 后, 甲缩醛和 1,2-二氯乙烷的去除率分别达到 77% 和 82%。受企业生产工艺和污染源排放强度变化的影响, 实际排放的废气中污染物的成分和浓度也随之波动, 因此, 为了保证生物反应器的稳定高效运行, 往往需要在反应器内富集多种活性高、耐受强的微生物群体, 以应对短时期内的冲击负荷^[8]。通过自然生长富集高活性微生物所需时间长、挂膜慢、去除率有限, 若通过外部添加高效复合菌剂则可显著提升生物净化设备的整体性能^[9], 但目前该类研究的工程实践案例较少。

本研究以浙江某大型石化企业污水处理站产生的混合 VOCs 废气为研究对象, 明确该 VOCs 废气关键成分及浓度, 并向企业已有的大型箱式生物滴滤塔内加入针对性的复合微生物菌剂, 考察生物滴滤塔污染物去除率及稳定性, 以解决企业所面临的 VOCs 废气生物净化难题。

收稿日期: 2023-03-03; 录用日期: 2023-04-12

基金项目: 浙江省领雁研发攻关计划项目 (2022C03073); 浙江省污染暴露与健康干预重点实验室开放基金资助项目 (20220302)

第一作者: 尤菊平 (1992—), 女, 博士, 讲师, youjp@zjou.edu.cn; ✉通信作者: 陈东之 (1980—), 男, 博士, 教授, chendz@zjou.edu.cn

1 工艺设备与方法

1.1 工艺流程及设备

企业污水处理站废气净化工艺如图1(a)所示。主要由多来源废气混合箱、生物滴滤塔、循环水箱、风机、活性炭吸附装置5部分构成。污水处理站各单元废气经混合系统后进入两段式生物滴滤塔，塔外壳为瓦楞式304不锈钢(图1(b))，内层为玻璃钢，第一段体积为200 m³，填充90 m³聚丙烯塑料球；第二段体积为300 m³，填充110 m³有机和无机混合填料。混合废气由生物滴滤塔第一段底部进入、经一次净化之后由顶部进入第二段底部，经二次净化后由第二段顶部进入活性炭吸附装置，最后经排气筒进行达标排放。生物滴滤塔一段和二段分别配置循环水箱，循环液从顶部喷淋进入箱内。本研究使用企业污水处理站的3组BTF，其中一组作为实验组，其他2组作为对照组。

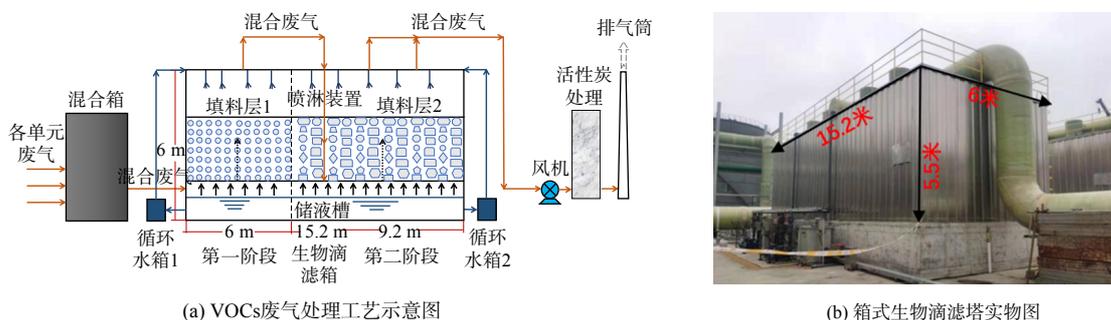


图1 VOCs 废气处理工艺流程及设备

Fig. 1 VOCs waste gas treatment process and equipment

1.2 实验方法

实验组取5 m³该污水处理站好氧污泥和120 L复合菌剂协同挂膜，复合菌剂在一段和二段各投加60 L，对照组仅以活性污泥挂膜，挂膜初期每周补充5 m³活性污泥以加速形成生物膜(共2周)。BTF运行期间，进气口风量为18 312 m³·h⁻¹，一段和二段气体停留时间为18 s和21 s，总停留时间为39 s；循环液流量为50 m³·h⁻¹，pH为6.0~7.5，每天更换1/5；环境温度为5~35 ℃。

根据废气组分调研结果，选取二氯甲烷降解菌 *Methylobacterium rhodesianum* H13、四氢呋喃和苯系物降解菌 *Pseudomonas oleovorans* DT4、*Pseudomonas putida* S-1、*Pseudomonas* sp. SJ-1、烷烃降解菌 *Stenotrophomonas* sp. HY-2、氯苯降解菌 *Rhodococcus* sp. XZW-1 制备液态复合微生物菌剂，上述微生物菌种均由课题组前期筛选获得。

循环液由0.3 g L⁻¹ K₂HPO₄、0.2 g L⁻¹ (NH₄)₂SO₄、0.2 g L⁻¹ MgSO₄、0.1 g L⁻¹ CaCl₂、0.01 g L⁻¹ FeSO₄、0.4 g L⁻¹ 酵母浸膏组成。

1.3 采样分析方法

BTF运行期间，利用便携式VOCs检测仪(美国华瑞Honeywell公司)检测一段进口和二段出口的总VOCs(TVOCs)质量浓度，每日上午、下午各检测一次。利用TMP-1500型空气采样泵(江苏盐城科博电子仪器公司)和Tedlar®PVF采样袋(大连德霖气体包装有限公司)定期采集废气样本，采集在菌剂投加前后分别进行，菌剂投加之后每10 d采集1次。利用气相色谱-质谱联用(GC-MS, Agilent 7890B-5977B)分析废气的主要成分及去除率，色谱柱为DB-VRX毛细管柱，He为载气，总流量为10.2 mL·min⁻¹，分流比为5:1；柱箱温度从120 ℃起10 ℃ min⁻¹升高至230 ℃。离子源230 ℃，辅助温度280 ℃，四级杆150 ℃，倍增电压1 000 V，扫描质量数35~350 amu。pH采用厂区安装的pH计实时监测。

2 结果与讨论

2.1 废气成分及质量浓度分析

根据运行第30天采样的GC-MS检测结果，废气成分如图2所示，发现混合废气中污染物种类

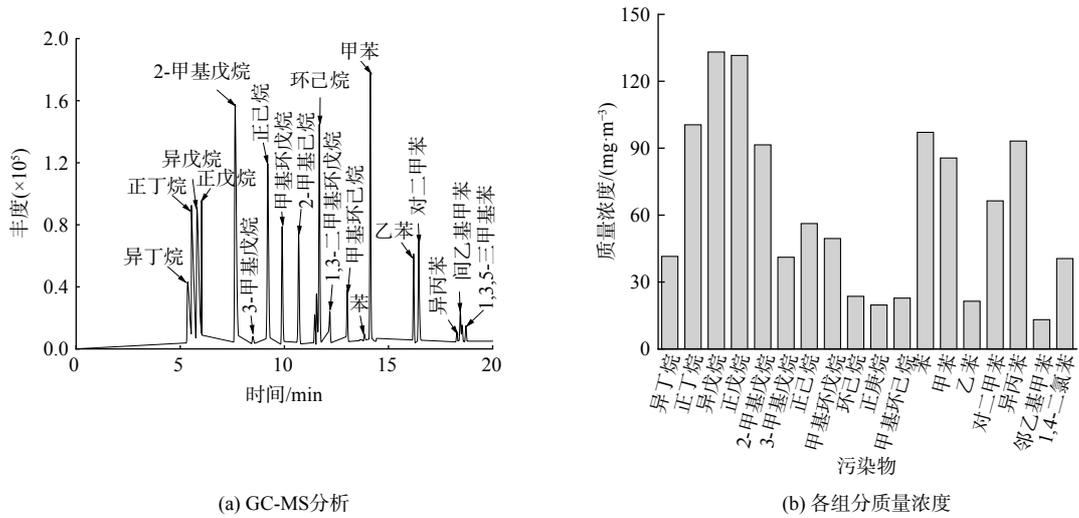


图 2 混合 VOCs 废气成分及质量浓度

Fig. 2 Component and its concentration in mixed VOCs gas

繁多、浓度相差大，包括异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷及其异构体等 12 种 C₄~C₈ 类烷烃，苯、甲苯、乙苯、二甲苯等 7 种芳香族化合物 (图 2(a))。这与张甜甜等^[10]对石化废气成分的调查结果一致。在混合废气中，各污染物的质量浓度如图 2(b) 所示，分布于 13~133 mg·m⁻³。在烷烃中，正丁烷、异戊烷、正戊烷和 2-甲基戊烷质量浓度较大，分别为 70、92、91 和 63 mg·m⁻³；在苯系物中，苯、甲苯、对二甲苯和异丙苯的质量浓度较大，分别为 67、59、46 和 65 mg·m⁻³；环己烷、甲基环己烷、正庚烷、乙苯、邻乙基甲苯的质量浓度最低，分别为 23.6、22.8、19.7、21.4 和 13.1 mg·m⁻³。马军军等^[11]在某石化污水处理场检测到苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和非甲烷总烃等物质，其中苯质量浓度为 84~382 mg·m⁻³，甲苯质量浓度为 13~85 mg·m⁻³，二甲苯质量浓度为 10~51 mg·m⁻³，苯乙烯质量浓度为 122~194 mg·m⁻³，非甲烷总烃质量浓度为 517~896 mg·m⁻³。本研究与其相比废气种类更多，但是质量浓度稍小，这与污水处理站上游生产工艺废水成分、废水处理效果波动、生产量波动等相关。

现场 3 组 BTF 进气口混合废气中 TVOCs 质量浓度相差不大，但 TVOCs 质量浓度波动较大，春夏季节差异显著。如图 3 所示，1 月最高 TVOCs 质量浓度为 168 mg·m⁻³，最低为 4 mg·m⁻³。在持续监测的 25 d 内，TVOCs 质量浓度有 20 d 维持在 55 mg·m⁻³ 以下。废气 TVOCs 质量浓度随着 5—7 月温度的升高略有升高，最高可达 250 mg·m⁻³，最低为 20 mg·m⁻³。在持续监测的 100 d 中，

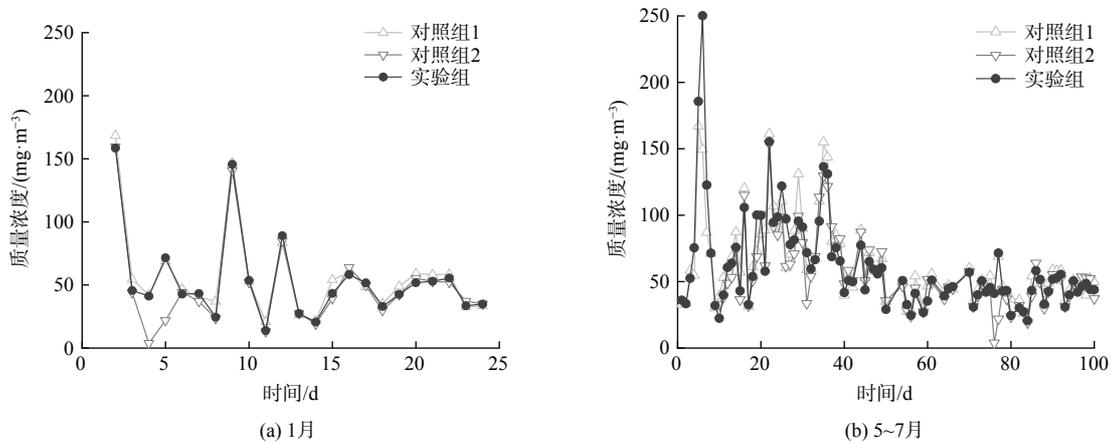


图 3 生物滴滤塔进气口 TVOCs 质量浓度

Fig. 3 Mass concentration of TVOCs at the inlet of the biotrickling filter

TVOCs质量浓度低于 $55 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的天数只有 30 d, 质量浓度高于 $150 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 有 10 d, 其余 60 d TVOCs 质量浓度为 $55\sim 120 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 且呈现无规律波动。这与生产工艺中原料的使用、生产量的变化有关。这是由于该企业业务广泛, 包括上游原油加工和下游多种化学品的生产, 涉及上千台/套设备, TVOCs 质量浓度波动属于正常现象。另外, 随着温度的升高, VOCs 的挥发速率加快, VOCs 质量浓度也随之升高^[12]。

2.2 BTF 混合废气净化性能

VOCs 去除率是 BTF 挂膜启动和运行性能评估的重要评估参数。如图 4 所示, 在春季 1 月份投加复合微生物菌剂未能显著提高实验组的 TVOCs 去除率, 实验组与对照组的 TVOCs 平均去除率维持在 20%~30%。在投加菌剂的第 8 天, TVOCs 质量浓度低至 $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 去除率最高可达到 70% (图 4(a))。在投加菌剂后的第 11 天, 虽然 TVOCs 质量浓度为最低值 $4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 但由于气温骤然下降, 去除率只有 4%。这说明 BTF 的运行效果受到温度和进气口 VOCs 质量浓度影响。5 月继续向 BTF 投加复合微生物菌剂并运行 100 d, BTF 对 TVOCs 的去除率由 30% 逐步提升至 70% (图 4(b)) ,

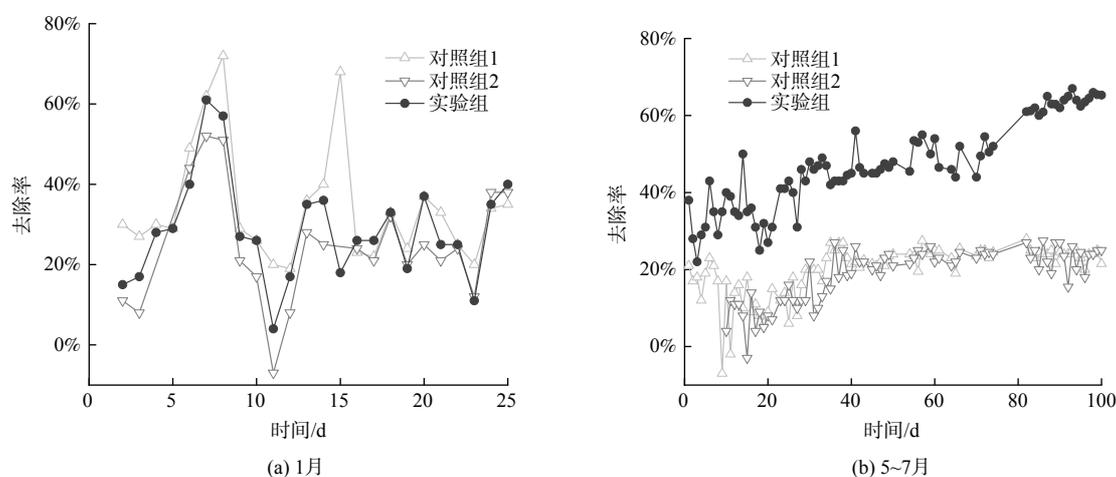


图 4 TVOCs 的去除效果

Fig. 4 Removal efficiency of TVOCs

而对照的 2 组 BTF 的去除率依然维持在约 25%。第 1 天至 40 天, 混合废气浓度波动较大, 在此阶段 TVOCs 的去除率也随之波动; 第 40 天至 100 天, TVOCs 去除率随着浓度的逐渐稳定而逐步上升至 70%, 这表明 BTF 挂膜基本完成。苏有升等^[13]利用 BTF 处理药厂混合废气时, 28 d 完成 BTF 挂膜启动, 稳定运行阶段平均去除率达到 92%; 杨百忍等^[14]利用 BTF 处理苯乙烯废气时仅用 20 d 便挂膜成功, 稳定运行期间对 $195.2\sim 1478.2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 苯乙烯的去除率大于 80%; 刘建伟等^[15]利用生物滴滤-生物过滤组合工艺对喷漆车间以酯类和酮类污染物的去除率高达 98%。而本研究中的 BTF 挂膜启动需要 100 d, 加入复合菌剂强化后 TVOCs 的去除率达到 70%, 这与本研究的特殊性有关。首先, 本研究以石化基地污水处理站实际废气为对象, 其成分复杂, 多为难降解烷烃和苯系物, 酯类、酮类和醇类污染物较少, 使得石化废气可生化性差; 其次, 混合废气浓度波动大, 且气量高达 $18312 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 风量是常规小试和现场中试的 1.5~30 倍以上^[13-14], 在相同的停留时间内, 本研究的进气负荷显著高于其他研究。而本研究的 BTF 体积为 500 m^3 , 填料体积为 200 m^3 ,

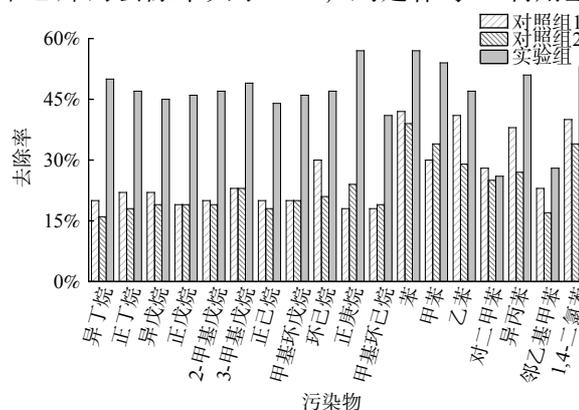


图 5 复合微生物菌剂强化 BTF 净化混合废气

Fig. 5 Enhanced purification of mixed exhaust gases in BTF by compound microbial bacterial agents

总体积和填料层体积分别是某中试装置的8倍和10倍,这也是导致本研究中废气流动特性与传质过程更为复杂,填料层体积大也是挂膜时间长的另一重要原因。BTF对各污染物的去除率如图5所示。实验组BTF对19种污染物中的17种的去除率高于对照组,这说明复合菌剂有助于提升混合废气的净化。其中,苯的去除率最高,达到了57%,正庚烷的去除率提高了2.7倍。但对二甲苯和邻乙基甲苯的去除率并未得到显著提升,二甲苯作为最难生物降解的苯类污染物^[16],往往会抑制微生物的活性,可生化性较差,而邻乙基甲苯与邻二甲苯结构类似,因此,这2种污染物的去除率最低。加入复合菌剂后,12种烷烃类物质的去除率提高了至少1倍,由原来的25%提升至50%以上,而苯及衍生物的去除率只提高了5%~24%,甲苯的去除率提升最明显(24%)。这是由于环状芳香烃的降解因需要打开苯环,相较于烷烃难度更大。另外,苯系物的亨利系数为0.02~0.04^[17],属于中度亲水性VOCs,BTF对其的高效净化受微生物活性和气液传质的双重限制^[18]。总体来说,实验组TVOCs的去除率是对照组的2.8倍,这说明微生物复合菌剂结合活性污泥挂膜对生物滴滤塔性能的提升有显著的提升作用。

2.3 BTF运行期间pH及温度变化

循环液pH和温度变化如图6所示,投加菌剂的实验组循环液pH随着BTF的运行由中性规律地变为酸性,当循环液pH从6.5下降至5.0时,手动添加氢氧化钠使其恢复至中性。这是由于微生物在降解VOCs的过程中产生氢离子和二氧化碳,部分溶解的二氧化碳导致pH下降。同时,微生物好氧代谢过程中产生的小分子酸也会使微生物生长环境酸化^[19]。2组对照BTF循环液pH在100d内由7.0逐渐降低至4.6(期间未调节pH),这证明对照组微生物活性低于实验组。5—7月环境温度的回升也是BTF的TVOCs去除率稳步提高的关键。如图6(b)所示,BTF循环化液的温度由5月初的24℃逐渐上升至7月底的34℃,这与TVOCs去除率的上升一致。进一步提升工程实践中BTF运行性能的方法有:富集选育高效降解微生物、增加保温设施、提高接种量和延长停留时间等;同时,在条件允许的情况下,添加复合微生物菌剂对大型生物滤塔内原有微生物菌群结构的影响、多组分污染物与微生物间的相互作用规律也值得进一步探索。

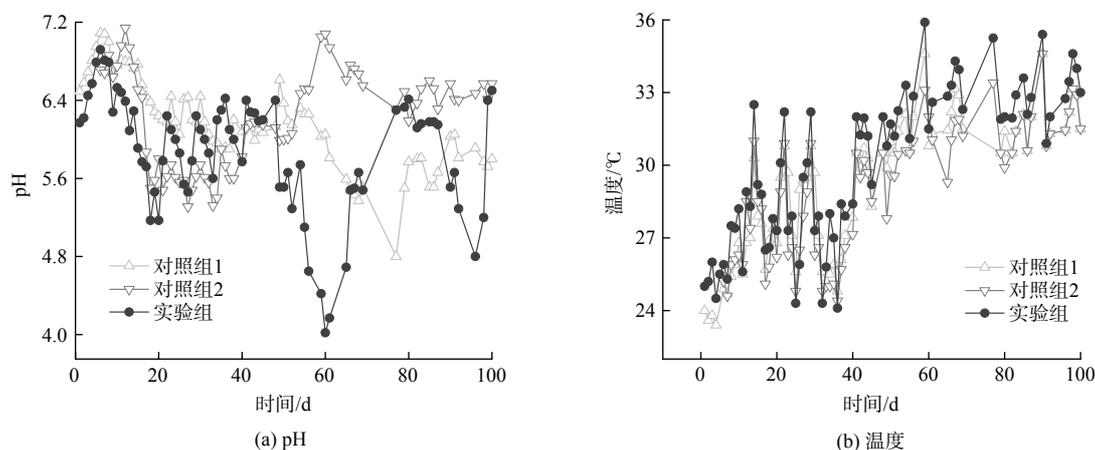


图6 生物滴滤塔循环液pH和温度变化

Fig. 6 The variation of pH and temperature of circulating fluid in biotrickling filter

3 结论

混合废气成分主要包括烷烃类和芳香族化合物共19种,各污染物质量浓度为13~133 mg·m⁻³,呈现出种类繁多、质量浓度相差大的特点。投加复合功能菌剂可提升工程实践中BTF的TVOCs处理效果,实验组相较对照组对TVOCs去除率提高了180%,但受TVOCs质量浓度、环境温度和pH的影响较大。

参考文献

- [1] DAI L W, MENG J, ZHAO X, et al. High-spatial-resolution VOCs emission from the petrochemical industries and its differential regional effect on soil in typical economic zones of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 11.
- [2] 中华人民共和国中央人民政府. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要[EB/OL]. [2022-03-04]. http://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm, 2021.
- [3] JIN D D, REN Z Y, MA Z X, et al. Low temperature chlorobenzene catalytic oxidation over MnO₂/CNTs with the assistance of ozone[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(20): 15103-15109.
- [4] 何佳洪. VOCs废气物理处理工艺研究进展[J]. *四川有色金属*, 2021, 140(3): 64-67.
- [5] LI A J, PAL V K, KANNAN K. A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds[J]. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2021, 3: 91-116.
- [6] 张帅, 于示林, 朱文, 等. 石化污水场VOCs及恶臭气体治理系统探讨[J]. *资源节约与环保*, 2021(12): 82-84.
- [7] 张克萍, 徐煜锋, 成卓韦, 等. 生物滴滤塔中试处理某树脂制造企业VOCs[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 1966-1975.
- [8] 俞敏, 陶佳, 王家德. BTF系统处理兼氧池高浓度恶臭废气的工程应用[J]. *安全与环境学报*, 2007, 40(4): 42-45.
- [9] 朱勤勤, 顾执奇, 郭涛, 等. “真菌-细菌”复合菌剂的构建及其降解 α -萘烯、乙酸丁酯和邻二甲苯混合废气的性能研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2498-2505.
- [10] 张甜甜, 柯国洲, 陈志平, 等. 石化行业废气中挥发性有机污染物的调查[J]. *环境工程*, 2016, 34(11): 4.
- [11] 马军军, 周灼铭, 申屠灵. 石化行业有机及恶臭废气治理中试实验研究[J]. *环境保护科学*, 2018, 44(1): 77-82.
- [12] CHENG J, ZHANG Y S, WANG T, et al. Emission of volatile organic compounds (VOCs) during coal combustion at different heating rates[J]. *Fuel*, 2018, 225: 554-562.
- [13] 苏有升, 王渭军, 韦基岸, 等. 生物滴滤法处理药厂混合废气的工程实践[J]. *化工环保*, 2020, 40(6): 606-612.
- [14] 杨百忍, 王丽萍, 梁煜新, 等. 生物滴滤塔净化苯乙烯废气的强化启动及工艺性能[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5510-5514.
- [15] 刘建伟, 黄力华, 马文林. 生物滴滤-生物过滤组合工艺处理汽车喷漆废气中试研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(4): 871-875.
- [16] EUI SOON J, MITSUYO H, MAKOTO S. Removal of o-xylene using biofilter inoculated with *Rhodococcus* sp. BTO62[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 140-147.
- [17] KIM Y H, KIM K H. Recent advances in thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method to eliminate the matrix effect between air and water samples: Application to the accurate determination of Henry's law constant[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1342: 78-85.
- [18] MUNOZ R, DAUGULIS A J, HERNANDEZ M, et al. Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds[J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30(6): 1707-1720.
- [19] 孙艺哲, 黄志勇, 李明雪, 等. 生物滴滤法处理药厂高浓度丙酮废气的中试研究[J]. *化工环保*, 2020, 40(1): 104-109.

Enhanced treatment of VOCs waste gas of petrochemical sewage treatment station by composite microbial agent

YOU Juping¹, LAI Lyuzheng¹, SHAO Jie¹, LIU Haoyang^{1,2}, ZHOU Jiayu^{1,2}, KONG Xianwang¹, CHEN Jianmeng², CHEN Dongzhi^{1,*}

1. Zhejiang Key Laboratory of Petrochemical Environmental Pollution Control, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

*Corresponding author, E-mail: chendz@zjou.edu.cn

Abstract In order to address the problem of complex components and insufficient purification for large-volume mixed volatile organic compounds (VOCs) generated by a petrochemical sewage treatment station, the functional bacterial agents were pertinently added to the original biotrickling filter (BTF) to enhance the purification of mixed waste gas. The result indicated that the main components of the mixed exhaust gas were alkane (12 C₄~C₈) and benzene series (7 aromatic compounds), the concentration of total VOCs (TVOCs) in exhaust gas was fluctuated with the environmental temperature at the range of 40~150 mg·m⁻³. After adding the mixed bactericide composed with 6 microorganisms, the removal efficiency of TVOCs was increased by 180%, which was 2.8 times that of the control. The successful implementation of this project can provide a reference for the engineering application of microbial compound bactericides.

Keywords mixed VOCs waste gas; compound microbial agents; biotrickling filter; practical application