

生物法降解家具行业含二甲苯有机废气工艺研究^①

刘楠¹, 杨海龙¹, 王湛秋¹, 郭瑞², 赵继红³

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院/环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 郑州 450001;

2. 生态环境部 固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029; 3. 许昌学院, 河南 许昌 461000

摘要: 针对家具制造企业涂装过程产生的低浓度、大风量含挥发性有机物(VOCs)废气, 提出了基于生物法处理该类废气. 本方法通过在生物滴滤反应器中接种已培育的不动杆菌属(*Acinetobacter* sp.), 重点解决现有涂装废气中主要成分——二甲苯3种同分异构体的降解效率问题, 同时降低当前涂装废气治理技术存在的运行费用高等弊端. 试验研发出1套设计气量为120 m³/h的生物滴滤塔净化装置, 并对本装置降解二甲苯的效果及其工艺参数优化进行了研究. 结果表明, 进口质量浓度为600 mg/m³时, 该装置处理二甲苯3种同分异构体的降解效率可分别达到92.54%, 94.18%和90.53%. 3种同分异构体的降解效果从好到差依次为: 间二甲苯, 对二甲苯, 邻二甲苯. 因此, 该装置可作为解决家具制造行业涂装废气污染问题的新途径.

关键词: 二甲苯; 家具涂装; 生物法; 挥发性有机废气

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2019)05-0050-06

大气环境与人类新陈代谢的生命活动息息相关, 随着我国经济发展和工业化进程的加快, 近20年来, 大气环境污染问题日益突出. 自“十一五”以来, 我国中东部等工业、人口活动密集地区持续受到雾霾天气影响, 尤其是环境承载力相对较弱的华北平原, 环保部出台了“2+26”城市大气污染防治三年作战计划. 在所有影响大气污染的因素中, 作为PM_{2.5}前体物和导致光化学烟雾现象的挥发性有机污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs)的排放日益受到关注. VOCs的来源主要包括涂装、医药和石化等行业, 其中家具制造行业是VOCs的重要来源之一. 随着国民经济发展和人民生活需要以及国际市场的要求, 我国的家具行业呈井喷式增长. 2016年全国规模以上企业5561家, 主营业务收入8599.46亿元, 同比增长8.57%; 利润达537.48亿元, 同比增长7.88%^[1-2]. 木制家具作为家具制造行业的主要产品, 其在涂料调配、面漆喷涂等生产工序中会大量使用有机溶剂, 如树脂、胶粘剂、漆制涂料(硝基漆、不饱和聚脂漆、聚氨脂漆等)和催干剂等, 这些材料和辅料中含有多种有机溶剂, 具有较强的挥发性和毒性^[3-5]. 家具生产各工艺环节中的VOCs以苯系物为主, (邻、间、对)二甲苯、甲苯等占比达78.6%以上^[6].

目前, VOCs的处理技术主要可分为两类: 一类是回收法, 主要有吸收法、吸附法、冷凝法和膜分离法; 另一类是消除法, 主要有焚烧法、光催化降解法、生物降解法, 以及等离子体技术^[7-10]. 对于家具涂装这类有机污染物浓度相对较低(<1000 mg/m³)的废气, 将其降解是较理想的解决方案. 其中, 生物法是利用微生物活性, 将VOCs类污染物作为微生物生命活动的碳源, 以实现VOCs降解的技术^[11-13]. 与其他工艺相比, 生物法在节能降耗等方面具有潜在优势, 尤其适于处理低浓度有机废气, 可在保证净化效率的前提下, 解决现有涂装废气治理技术存在的运行费用高、降解产物不彻底等问题, 因此该工艺被认为是涂装废气污染控制领域中极具发展前景的技术之一^[14].

① 收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0116300); 国家自然科学基金项目(51878646); 河南省自然科学基金项目(182300410102); 河南省科技攻关资助项目(162102210055).

作者简介: 刘楠(1982-), 男, 讲师, 主要从事大气污染控制技术方面研究.

Mouse over an internal node for a subtree or alignment. Click on tree label to select sequence to download

Tools | Upload

Acinetobacter johnsonii strain 2P1A/C 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii strain 3P0R/A 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii strain 3P02/MC 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii strain 2P08/MC 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-002-B06 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-006-B12 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-001-G06 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-004-D06 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-004-B08 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-008-B05 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-14-D11 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii strain CAI-1 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter sp. PHB1 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter sp. B1(2013) strain B1 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Bacterium OPB1 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii strain AJ-G3 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii strain CC
Uncultured organism clone ELU0
Uncultured bacterium clone DQB-W153 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter sp. enrichment culture clone WT3 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
g-protobacteria | 3 leaves
Uncultured marine bacterium clone BMI-4-12 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. gene for 16S ribosomal RNA
g-protobacteria | 2 leaves
Uncultured bacterium clone SIN1939 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured organism clone ELU0125-T311-S-N1
Uncultured organism clone ELU0125-T311-S-N1
Uncultured organism clone ELU0133-T352-S-N1
Uncultured organism clone ELU0133-T352-S-N1
Uncultured organism clone ELU0100-T224-S-N1
Uncultured organism clone ELU0100-T224-S-N1
Uncultured organism clone ELU0100-T224-S-N1
Uncultured organism clone ELU0100-T224-S-N1
Uncultured organism clone ELU0100-T224-S-N1
Acinetobacter sp. CJ-S-PYD3 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter sp. CJ-J-MA1 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter sp. CJ-S-R2A5 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter sp. ZHT42 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter johnsonii XBBI, complete gene
Uncultured Acinetobacter sp. clone 219 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Acinetobacter baumannii strain CTF711-D 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured bacterium clone 15 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
g-protobacteria | 3 leaves
g-protobacteria | 4 leaves
g-protobacteria | 6 leaves
kclQuery_49897
Acinetobacter johnsonii strain 261ZY15 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured bacterium clone ABH-04 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
Uncultured Acinetobacter sp. clone G15-14

0.002

图 2 工艺流程图

1.2 培养基

培养基配制方案：
将 0.1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.04 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.004 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50.0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.02 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.0 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.008 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.002 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.004 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 32.0 g K_2HPO_4 和 16.0 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中^[15].

1.3 分析方法

二甲苯的测定：采用 Agilent 7890 分析进气口和出气口二甲苯质量浓度，色谱柱采用 Agilent HP-Innowax 毛细血管柱(30 m×0.32 mm×0.5 μm)进样口、检测器(FID)、柱温分别为 200,280,150 ℃，气体进样量为 100 μL.
扫描电镜(SEM)：由于生物滴滤塔选择的填料为不导电的 PVC 填料，因此在进行扫描电镜观察前需对样品进行喷金预处理. 预先将填料裁剪为大小合适的小片，用导电胶粘在铜座上，通过离子溅射仪进行喷金，喷金后将铜座置于扫描电镜进行观察.
pH 值：IS128C pH 计(上海仪迈仪器科技有限公司).

2 结果与讨论

2.1 反应器启动阶段

反应器启动时菌种来自实验室前期分离得到的不动杆菌属(*Acinetobacter* sp.). 菌种在生物滴滤塔中的挂膜驯化通过配制喷淋液 3 L 并调节 pH 值至 6.8~7.2，气体以 O_2 流量 200 mL/min、 N_2 流量 1.2 L/min、喷淋液流量 20 L/h 的条件每天连续运行 8 h，每两天更换一次喷淋液，经 30 d 驯化培养，分别取上层和下层填料样品，通过扫描电镜观察微生物在填料上的生长情况(图 3).

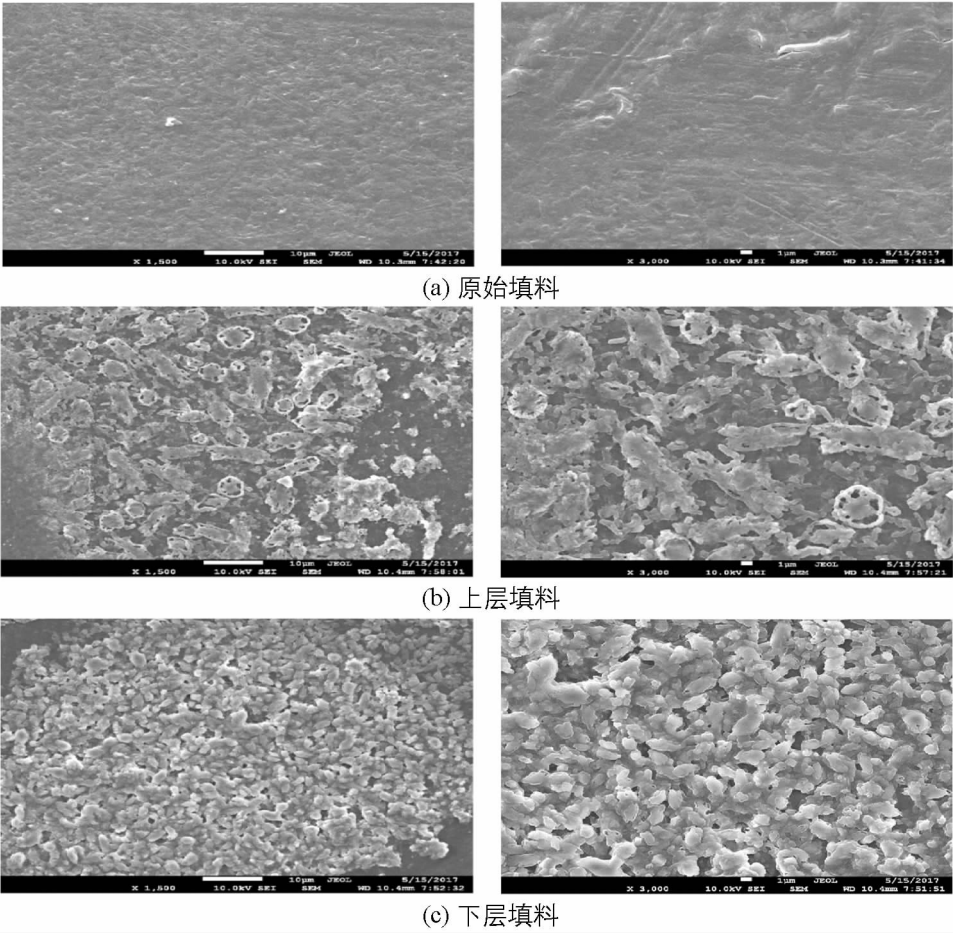


图 3 滴滤塔中填料 SEM 图

由图 3 可知,经 30 d 的运行,反应器内填料上均有明显的生物膜生长,下层填料的微生物生长更致密.其原因一方面是上层填料受到喷淋导致的水力冲刷作用,另一方面是反应器内微生物均为好氧微生物,氧气由滴滤塔下方通入,下层填料中微生物更易利用氧气维持生命活动.

2.2 二甲苯进气质量浓度对微生物降解效率影响

在二甲苯进气质量浓度由 200 mg/m^3 升至 $1\,300\text{ mg/m}^3$,滴滤塔气体流量为 $1\,000\text{ mL/m}^3$,氧气体积分数为 15% 的条件下,此时气体停留时间为 140 s,分析底物质量浓度对生物滴滤塔微生物降解二甲苯效率影响,结果见图 4.

由图 4 可知,二甲苯邻、间、对 3 种同分异构体以及二甲苯总的降解效率随进气二甲苯质量浓度的提高呈先上升后下降的趋势.对于 3 种同分异构体而言,降解效果从强到弱依次为间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯,间二甲苯的降解效率最高.在低质量浓度(低于 500 mg/m^3)和高质量浓度(高于 $1\,000\text{ mg/m}^3$)进气条件下,邻二甲苯的降解效果最差,此现象的出现是由于二甲苯 3 种同分异构体的取代基位置不同所导致^[16-17].与张鹤清等关于微生物六种挥发性有机物性能研究结果一致^[18].Sun 等人^[19]的研究也发现了相似规律,二甲苯 3 种同分异构体中,邻二甲苯的生物降解性能最差.在进气质量浓度为 600 mg/m^3 条件下,总二甲苯降解效率最高,二甲苯 3 种同分异构体以及总二甲苯的降解效率分别为 92.54%,94.18%,90.53% 和 93.36%,因此,滴滤塔的最佳进口质量浓度为 600 mg/m^3 .

2.3 氧气浓度对二甲苯降解效率的影响

在氧气体积分数梯度为 20%,15%,10%,5%,2% 条件下,滴滤塔进气质量浓度为 600 mg/m^3 ,营养液喷淋量为 20 L/h ,氧气体积分数对滴滤塔降解二甲苯效果的影响见图 5.

由图 5 可知,氧气体积分数在 20% 时,二甲苯 3 种同分异构体以及总二甲苯的降解效率,均可达到 90% 以上.当氧气体积分数降至 2%,总二甲苯的降解效率仅下降为 85% 左右.其原因可能为,微生物的生长需要氧气,而循环液中的溶解氧量在进气中氧气体积分数为 2% 时,经分析检测也基本维持在 $3\sim 4\text{ mg/L}$.因此氧气体积分数对本体系二甲苯降解效率的影响不大.考虑到工业烟气中氧气体积分数通常在 15% 左右,因此本体系选取 15% 氧气体积分数作为最佳条件.

2.4 气体停留时间(EBRT)对降解效率的影响

保持二甲苯进口质量浓度为 600 mg/m^3 ,氧气体积分数为 15%,营养液喷淋量为 20 L/h 的条件不变,通过改变滴滤塔总进气量来改变气体停留时间(EBRT),在 EBRT 梯度分别为 100,110,120,130,160,190 s 考察滴滤塔的二甲苯降解效果,结果见图 6.

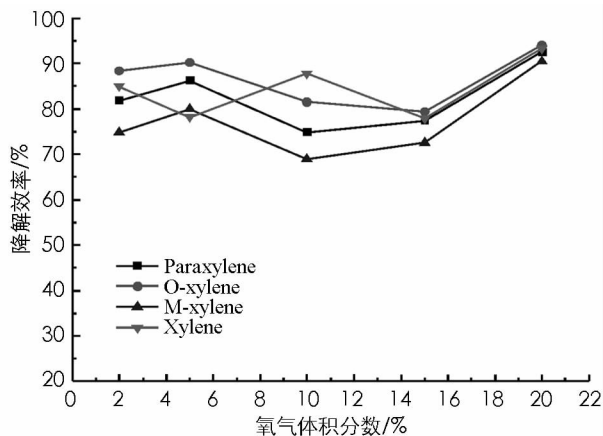


图 5 不同氧气流对二甲苯降解效率影响

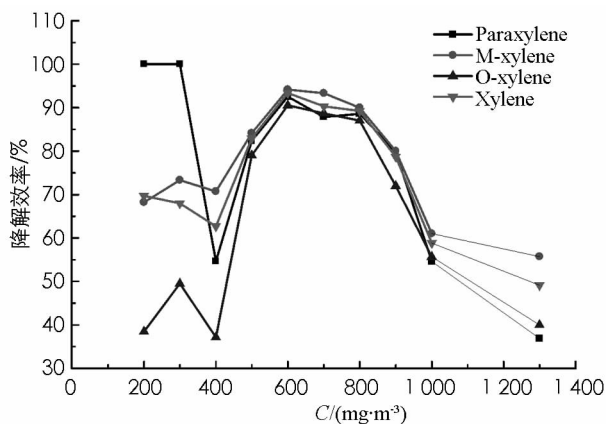


图 4 不同二甲苯浓度对微生物负荷影响

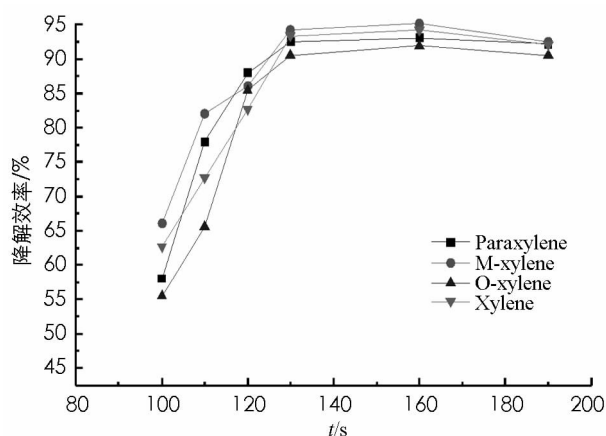


图 6 不同停留时间对二甲苯降解效率影响

由图 6 可知,二甲苯的 3 种同分异构体以及总二甲苯的降解效率随 EBRT 的增大而增大,3 种同分异构体中,间二甲苯的降解效果最佳.当 EBRT 为 100 s 时,3 种同分异构体以及总二甲苯的降解效率分别为 56.0%,66.1%,55.5%,62.7%.当 EBRT 大于 130 s 时,二甲苯的 3 种同分异构体以及总二甲苯的降解效率基本维持在 90%以上,降解效率达到最高.综合考虑成本问题,最佳 EBRT 为 130 s.

3 结 论

1) 采用实验室前期培育高效二甲苯降解菌不动杆菌属(*Acinetobacter* sp.)在生物滴滤塔中驯化挂膜以降解含二甲苯有机废气,通过 SEM 电镜分析,经过 30 d 驯化培养生物膜基本形成,并且滴滤塔下层填料微生物长势好于上层填料.

2) 稳定运行期间,系统最佳运行条件为:进口质量浓度 600 mg/m^3 、EBRT130 s、氧气体积分数 15%,此时生物滴滤塔降解效果最佳,对二甲苯及其同分异构体的降解效果可达 90%以上,且二甲苯同分异构体之间的降解效果从好到差依次为:间二甲苯,对二甲苯,邻二甲苯.

参考文献:

- [1] 中国家具协会. 2016 我国家具行业产值产量统计 [J]. 木材工业, 2017, 31(2): 48.
- [2] 王 理. 浅析我国家具行业低碳经济 [J]. 林产工业, 2018, 45(1): 56-58.
- [3] 金艳春, 张春锋. 我国家具产业的现状与发展对策 [J]. 林业科技, 2003, 28(3): 47-48.
- [4] SOUSA S I V, ALVIM-FERRAZ M C M, MARTINS F G. Health Effects of Ozone Focusing on Childhood Asthma: What is Now Known—a Review from an Epidemiological Point of View [J]. Chemosphere, 2013, 90(7): 2051-2058.
- [5] 胡冠九, 穆 肃, 张祥志, 等. 空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评估 [J]. 环境监控与预警, 2010, 2(1): 5-7, 43.
- [6] 洪 沁, 常宏宏. 家具涂装行业 VOCs 污染特征分析 [J]. 环境工程, 2017, 35(5): 82-86.
- [7] 王勇毅, 王 希, 姜 亢. 家具制造企业尘、毒及噪声控制 [J]. 工业安全与环保, 2011, 37(6): 6-8, 10.
- [8] LI Y Z, FAN Z Y, SHI J W, et al. Post Plasma-Catalysis for VOCs Degradation Over Different Phase Structure MnO_2 Catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241(4): 251-258.
- [9] CLARKSON T S, MARTIN R J, RUDOLPH J, et al. Benzene and Toluene in New Zealand Air [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(4): 569-577.
- [10] BRAVO D, FERRERO P, PENYA-ROJA J M, et al. Control of VOCs from Printing Press Air Emissions by Anaerobic Bioscrubber: Performance and Microbial Community of an on-site Pilot Unit [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 197(7): 287-295.
- [11] 何觉聪, 黄倩茹, 陈洲洋, 等. 生物滴滤塔处理苯酚气体研究 [J]. 环境科学, 2014, 35(2): 520-525.
- [12] LIU D Z, ANDREASEN R R, POULSEN T G, et al. A Comparative Study of Mass Transfer Coefficients of Reduced Volatile Sulfur Compounds Forbiotrickling Filter Packing Materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260(260): 209-221.
- [13] 杨显万, 黄若华, 张玲琪, 等. 生物法净化废气中低浓度挥发性有机物的过程机理研究 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(6): 545-549.
- [14] JORIO H, KIARED K, BRZEZINSKI R, et al. Treatment of Air Polluted with High Concentrations of Toluene and Xylene in a Pilot-Scale Biofilter [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology Biotechnology, 2010, 73(3): 183-196.
- [15] 陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 等. 生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究 [J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3168-3174.
- [16] 王菊思, 赵丽辉, 匡 欣, 等. 苯系化合物好氧生物降解性研究 [J]. 环境化学, 1993, 12(5): 394-400.
- [17] 赵丽辉, 贾智萍, 陈梅雪, 等. 不同来源菌种对苯系化合物生物降解性的比较 [J]. 环境科学, 1996, 17(3): 15-18.
- [18] 张鹤清, 胡洪营, 席劲瑛. 6 种挥发性有机物在甲苯驯化微生物中的好氧生物降解性能 [J]. 环境科学, 2003, 24(6): 83-89.
- [19] SUN D, LI J, XU M, et al. Toluene Removal Efficiency, Process Robustness, and Bacterial Diversity of Abiotrickling Filter Inoculated with Burkholderia, sp. Strain T3 [J]. Biotechnology & Bioprocess Engineering, 2013, 18(1): 125-134.

Biodegradation of Xylene-Containing Organic Waste Gas in Furniture Industry

LIU Nan¹, YANG Hai-long¹,
WANG Zhan-qiu¹, GUO Rui², ZHAO Ji-hong³

1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry/

Environmental Pollution Control and Ecological Restoration Henan Collaborative Innovation Center, Zhengzhou 450001, China;

2. Solid Waste and Chemicals Management Center, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China;

3. Xuchang University, Henan, Xuchang 461000, China

Abstract: For low-concentration, high-volume air emissions containing volatile organic compounds (VOCs) generated during the painting process of furniture manufacturing companies, this type of waste gas is treated based on biological methods. In this method, the inoculated *Acinetobacter* sp. were inoculated in the bio-trickling filter reactor, and the main components in the existing coating exhaust gas, xylene, were mainly addressed. The problem of degradation efficiency of isomers, while reducing the operating costs of the current coating exhaust gas treatment technology and other disadvantages. The experiment developed a set of biotrickling filter purification equipment with a designed gas volume of 120 m³/h, and studied the effect of the degradation of xylene by this device and the optimization of its process parameters. The results show that when the inlet concentration is 600 mg/m³, the degradation efficiency of the three isomers of xylene treated by the device reaches 92.54%, 94.18% and 90.53%, respectively. The degradation effects of the three isomers are m-xylene>p-xylene>o-xylene. Therefore, the device can be used as a new way to solve the problem of paint pollution in the furniture manufacturing industry.

Key words: xylene; furniture coating; biological method; volatile organic waste gas

责任编辑 潘春燕