

生物技术在挥发性有机化合物处理中的应用研究

Research on Treating VOC with Bio - Technology

吕 阳 吕炳南 刘 京 李慧丽 姜安玺
(哈尔滨工业大学市政环境工程学院 哈尔滨 150090)

摘要 介绍了生物技术在挥发性有机化合物处理方面的研究现状和进展,对生物技术的优缺点、分类、影响因素、动力学模型做了详细的说明,并结合近年来的研究状况和存在的问题做出展望。

关键词 生物技术 挥发性有机化合物 生物处理

Abstract This paper presents a research for the application and progress of bio - technology on treating VOC. Especially a great deal of explanation is clarified on the advantage and shortcoming, classification, affecting factors, dynamic model. The prospect is given in according to the recent research situation and present problems.

Key words Bio - Technology VOCs Bio - Treatment

1 引言

挥发性有机化合物(VOCs)是指常压下沸点低于 260 °C 或室温时饱和蒸气压大于 71Pa 的有机化合物。主要包括芳香烃、脂烃、卤代烃和含氧烃等,它的毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味,会影响皮肤和黏膜,对人体产生急性损害。VOCs 作为污水处理厂、制药厂等场所的主要污染气体和有机合成工业、石油化学工业的主要污染物质正受到普遍关注。

生物技术处理废气最早应用于脱臭,近年来逐渐发展成为 VOCs 的新型污染控制技术。关于 VOCs 生物处理的报告最早出现在美国^[1],20 世纪 80 年代后期,德国应用这一技术处理 VOCs 取得了成功,随后该工艺在荷兰、日本、瑞士、澳大利亚等国都得到了广泛的研究和应用^[2]。国内外 20 多年的研究实践表明这是现阶段处理 VOCs 废气的有效方法^[3-5]。

2 研究现状

2.1 生物处理技术的优缺点

与常规的 VOCs 处理技术相比,生物处理技

术的优点如下:

(1) 去除效果好。研究表明,不同成分、浓度和气量的污染物各有其有效的生物处理技术,并且不同的生物处理技术均可保证相应污染物的去除效果。Smith^[6]等采用微生物过滤技术对甲苯废气进行处理,发现处理效率达 77%,而且持续时间可达 200d。我国昆明理工大学杨显万等^[4]对低浓度挥发性有机废气的生物滴滤法净化试验结果表明,该装置连续运行 100d,对于甲苯浓度为 300 ~ 1400mg/m³ 的橡胶再生低浓度有机废气具有良好的净化作用,可长时间保持在 90%左右。

(2) 可在常温常压下操作,工艺设备简单,投资及运行费用低。生物法处理 VOCs 的工艺过程只需定期添加营养成分,设备就可以维持长时间运转,并且初期投资、操作和维护费用低,有研究表明生物法脱臭比化学法运行费用少 62%^[7]。

(3) 安全性能好,无二次污染。生物法处理 VOCs 的实质是附着在滤料介质中微生物在适宜的环境条件下,利用废气中的有机物作为碳源和能源,维持其生命活动,并将有机物氧化分解为 CO₂、H₂O 和细胞基质的过程。如在好氧条件下甲醛经

收稿日期:2007 - 08 - 26

基金项目:国家自然科学基金项目(50478026),北京市重点实验室开放研究资助项目(KF200505)

作者简介:吕 阳(1980 -),男,辽宁大连人,博士研究生。

过细菌的氧化作用生成甲酸;苯经微生物降解后生成儿茶酚(邻苯二酚)、粘康酸(己二烯二酸),经 β -酮基己二酸途径进入 TCA 循环,并无二次污染物产生。

同时,生物处理技术也存在一定的局限性,主要表现为生物降解速率有限,承受负荷不高,对具有生物毒性的物质处理效果较差。

2.2 生物处理技术的分类

目前生物处理技术按照微生物的存在方式和水分、营养物质添加方式的不同可分为生物洗涤法、生物过滤法和生物滴滤法三类。

2.2.1 生物洗涤法 生物洗涤法是利用由微生物、营养物和水组成的微生物吸收液处理废气,适合于吸收可溶性气态物。生物洗涤法的反应装置多由一个吸收塔和一个再生池构成,生物洗涤液(循环液)自吸收塔顶部喷淋而下,废气中的有机物和氧在这个过程中传入液相,吸收了有机污染物的洗涤液再进入再生反应器(活性污泥池)中,洗涤液中的有机物被再生反应器中的微生物降解,从而达到再生的目的。生物洗涤法中气、液相的接触方法,除采用液相喷淋,还可以采用气相鼓泡。一般而言,若气相阻力较大可用喷淋法;反之,液相阻力较大时则用鼓泡法。由于生物洗涤法的循环洗涤液需采用活性污泥法来再生,所以,在通常情况下,循环洗涤液主要是水,因此,该方法只适用于水溶性较好的 VOCs,如乙醇、乙醚等,对于难溶的 VOCs,该方法则不适用。

2.2.2 生物过滤法 生物过滤法最早出现在联邦德国。迄今,大规模的生物过滤装置开始建立用来处理各种污染气体^[8]。挥发性有机气体首先经过预处理(包括去除颗粒物和调温调湿),具有一定

湿度的有机废气经气体分布器进入生物滤塔,从气相转移到生物层,进而被氧化分解,微生物所需的营养物质由介质自身供给或者外部加入^[9]。生物过滤法主要依靠微生物的作用来去除气体中的污染物,微生物的活性决定了反应器的性能。Sorral^[10]利用生物过滤床处理含苯、甲苯、二甲苯和乙苯的废气中发现,在有机负荷为 62kgCOD/(m³·d)时,处理效率可达 88%。清华大学李国文、胡洪营等研究表明在总有机负荷低于 400g/(h·m³)、停留时间小于 90s 的实验条件下,生物过滤塔比滴滤塔具有更强的抗冲击能力^[11]。

2.2.3 生物滴滤法 在三种处理设施中,生物滴滤器由于具有阻力较小、空隙率高,使用寿命长、反应条件易于控制、抗冲击负荷等特点,越来越受到重视^[12]。该方法是依靠生长在惰性载体上的微生物来处理污染物质的系统。由于载体的存在,微生物的生物量增大,气液接触效率高,可以达到高效去除的目的。同时,滤料层的空隙较大,允许有比生物滤床更多的微生物量生长而不致出现填料堵塞的情况,从而可以承受更大的污染负荷,即使中断较长时间的营养物质供给,系统仍保持很高的去除率。由于生物滴滤塔通常由不含生物质的惰性填料构成,其顶部设有喷淋装置用以控制填料层的湿度,同时还能通过向喷淋液中加入营养盐和缓冲物质创造适宜微生物生长繁殖的环境,因此具有净化效率高、操作弹性较强等特点,适合处理污染负荷相对较高的非亲水性 VOCs 污染物,也适合处理卤代烃类降解过程产酸的污染物。

生物洗涤法、生物过滤法和生物滴滤法的工艺特点和适用范围见表 1。此外,活性污泥法和膜-生物法近年来也得到了关注^[13-15]。

表 1 三类生物处理技术的比较

类型	生物洗涤法	生物过滤法	生物滴滤法
填料	惰性填料或无填料	树叶、木屑、土壤、泥炭等	比表面积大的惰性物质
优点	操作控制弹性强;传质好;适于净化高浓度 VOCs;便于进行过程模拟;便于投加营养物质	投资少;操作简便;运行费用低;适于去除各类 VOCs	投资少;操作简便;运行费用低;可控制 pH;需投加营养物质;占地面积小
缺点	投资与运行费用高;过剩生物量较大;废水需处置	占地面积大;污染物体积负荷低;工艺过程无法控制;滤料中气体易短流;滤床有一定寿命期限;过剩生物物质无法去除	有限的工艺控制手段;可能会形成气流短流;过剩生物物质会引起堵塞失效
生物相	悬浮态	附着态	附着态
适用范围	易溶于水气体	低负荷气体	高负荷气体

2.3 影响生物处理技术的因素

生物处理技术是挥发性污染物被吸收或吸附在水相中或填料表面,接着在生物膜中被微生物降解的净化技术,因此,它是吸收传质和生物氧化过程。前者取决于气液间的质量传递速率,后者取决于生物的降解性能。影响生物处理技术的主要因素有5个方面^[16,17]: 进气浓度、进气流量、反应器体积及容积负荷; 气体停留时间; 循环液喷淋量及湿度; 营养液配比、pH、填料的选择; 稳态、非稳态,顺流、逆流等操作条件的影响。

2.4 气体降解动力学模型

2.4.1 吸收 - 生物膜理论

Ottengraf, VanDen Oever 等^[18]基于双膜理论提出了生物过滤塔降解 VOCs 的数学模型,即“吸收 - 生物膜”理论。如何在“吸收 - 生物膜”理论基础上,构建合适的反应动力学模型来研究反应机理,并得出决定生物过滤塔处理能力的内在依据,以便能有效的控制和调节反应速度,最终提高污染物的净化效率已成为国内外广大学者研究的一个热点。

2.4.2 吸附 - 生物膜理论

近年来我国孙佩石等人提出了应用吸附理论描述废气中低浓度挥发性有机物净化过程的吸附 - 生物膜理论^[4,19]。按吸附 - 生物膜理论,生物膜法净化处理低浓度挥发性有机废气一般要经历4个步骤: 废气中的挥发性有机物扩散通过气膜并被吸附在润湿的生物膜表面; 吸附成份被其中的微生物捕获并吸收; 进入微生物细胞的有机污染物在微生物体内的代谢过程中作为能源和营养物质经生物化学反应被分解,最终转化成为无害的化合物; 生化反应产物 CO₂ 从生物膜表面脱附并反扩散进入气相主体,而 H₂O 则被保存在生物膜内。

用吸附 - 生物膜理论描述生物法处理挥发性有机化合物的特点是不涉及液膜和过渡区等复杂问题,简化了计算。

2.4.3 降解动力学模型

除依据上述理论建立的动力学模型外,由不同菌种降解不同污染的动力学模型也成为研究热点。清华大学李国文等根据 VOCs 降解机理和生物降解与传递模型,得出 VOCs 降解和 CO₂ 生成的动力学模型^[11]。中科院生态环境研究中心朱国营和刘俊新对真菌生物滤池净化 VOCs 过程进行研究,在对真菌生物滤池净化低浓度乙硫醇废气的过程机理进行研究的基础上,建立了真菌生物滤池处理挥发性有机化合物

的动力学模型,分别推导出用以描述乙硫醇在生物膜内生化过程的方程式和用以描述气流方向乙硫醇浓度轴向变化的方程式^[20]。

3 现存问题与展望

由于生物技术处理 VOCs 涉及到气 - 液 - 固相间的传质和生化降解过程,并且不同的有机化合物水溶性和降解难易程度不同,因此仍有许多问题值得我们进一步研究。当前存在的问题主要包括以下几个方面。

- (1) 对于某些难降解的挥发性有机化合物反应器启动慢,处理效果不尽人意。
- (2) 现有的动力学模型缺乏可靠的基础参数。
- (3) 填料的选择和堵塞问题。
- (4) 高浓度和高流量有机废气及混合废气的治理。
- (5) 循环液的后续处理。
- (6) 大多研究仍属于实验室规模的实验研究,尚未应用于实际工程。

结合现存问题,未来生物技术在 VOCs 处理领域应重点完善如下几个方面。

- (1) 构建良好的生态环境,增进传质、提高生物降解效率。
- (2) 针对不同的处理物质建立模型,确立基础参数,探求通性,以便能有效的控制和调节反应速度。
- (3) 动态负荷的调控,反冲洗技术、自控技术的研究和应用。

参 考 文 献

1. 王丽燕,王爱杰,任南琪. 有机废气(VOCs)生物处理研究现状与发展趋势[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(6):732 - 735.
2. Leson G, Winer A, Hodge D, Application of biofiltration to the control of air toxics and other VOC emission[A], The 84th Annual Meeting of AWMA[C], Vancouver, B. C:1991, June, 16 - 21.
3. 汪群慧,田书磊,谢维民,等. 生物滴滤塔处理药厂含醋酸丁酯、正丁醇、苯乙酸的挥发性混合气体[J]. 环境科学,2005,26(2):55 - 59.
4. 杨显万,孙佩石,黄若华. 生物法净化低浓度挥发性有机废气的研究[J]. 中国工程科学,2001,3(9):64 - 68.
5. 季学李,羌宁,何坚. 生物滴滤器净化甲苯废气研究[J]. 上海环境科学,2000,19(8):369 - 372.

(下转第7页)

5.3 抑制氧化区内 CaSO_4 的分解

氧化性气氛下 CaSO_4 的高温热分解是影响燃煤固硫效率的一个重要因素^[20]。要提高燃煤固硫效率,必须减少或阻止 CaSO_4 的分解。固硫添加剂的加入一方面能对固硫反应起到催化作用,降低反应活化能,提高固硫反应速率;另一方面能够促使煤在固硫过程中生成某些耐热含硫物质,阻止 CaSO_4 的继续分解,因此选择适宜的添加剂对提高高温条件下燃煤固硫效率具有十分重要的意义。

6 展望

燃煤高温固硫技术在应用过程中还存在着固硫率低、固硫机理尚未完全明确、固硫后产物形态分析困难等问题,但作为一种很有潜力的二氧化硫污染控制技术,正处于不断进步和完善阶段。

参 考 文 献

- 王梅,刘素兰,赖春艳等.应用工业废渣试制型煤用固硫剂的研究[J].中国稀土学报,2002,20(专辑):589-591.
- 朱青青.电石渣在电厂烟气脱硫工艺中的应用[D].兰州:兰州理工大学硕士学位论文,2006,7-24.
- 徐东耀.燃煤固硫添加剂的研究[D].北京:中国科学院生态环境研究中心博士学位论文,2000,63.
- 路春美.钙基材料用于燃煤煅烧固硫过程的研究[D].济南:山东大学博士学位论文,2002,6,19.
- 朱光俊,梁中渝,邓能运.燃煤固硫剂及添加剂的研究现状[J].工业加热,2004,33(04):21-24.
- 杨天华.煤燃烧脱硫过程中高温物相的固硫基础研究[D].杭州:浙江大学博士学位论文,2004,41.
- Daniel, Baker, Amir Attar. Sulfur pollution from coal combustion. Effect of the mineral components of coal on the thermal stabilities of sulfated ash and calcium sulfate[J]. Environmental Science Technology. 1981, 15(3): 288-298.
- Liu YH, Che DF, Xu TM. Catalytic reduction of SO_2 during combustion of typical Chinese coals[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79(2): 157-169.
- 罗军.燃煤固硫及其机理的研究[D].广州:华南理工大学硕士学位论文,2001,37-38.
- 袁中山.燃煤催化固硫及催化燃烧一体化的研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文,2005,56-57.
- 洪燕,李江华,姚波.燃煤固硫剂的研究现状[A].中国环境科学学会学术年会优秀论文集(下卷),北京:中国环境科学出版社,2006,2643-2645.
- 林国珍.型煤高温固硫终产物 $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{S}-\text{Si}-\text{O}$ 体系的表征[J].环境科学,1994,15(3):15-17.
- 周俊虎,范浩杰,姚强等.氧化钙燃烧固硫添加剂的研究[J].环境科学学报,1997,17(3):284-288.
- 赵改菊,谢峻林,高攀等.高温固硫物相铝硫酸钙的生成机理研究[J].锅炉技术,2008,39(1):75-78.
- 肖佩林,李书年.铁硅系添加剂对型煤燃烧时硫行为的影响[J].环境科学学报,1996,1(16):97-102.
- 梅林,李金洪,王建春.氧化物及复合添加剂对硫酸钙高温稳定性的影响[J].岩石矿物学杂志,2005,24(6):587-590.
- 汪碧容,袁东,袁基刚等.高温复合固硫剂固硫率影响因素的灰色关联分析[J].四川理工学院学报(自然科学版),2007,20(1):76-78.
- 宋春燕,肖宝清.钙基脱硫剂高温固硫性能的影响因素试验分析[J].污染防治技术,2007,(1):3-7.
- Cheng J, Zhou JH, Liu JZ, et al. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29: 381-405.
- Lyngfelt A, Leckner B. SO_2 capture in fluidized-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of CaSO_4 [J]. Chemical Engineering Science, 1989, 44: 207-213.
- growth reactors to treat VOCs[J]. Waste Management. 2000 (20): 59-68.
- M. G. Parvatiyar, Rakesh Govind. Biodegradation of toluene in a membrana biofilter [J]. Journal of membrane science 1996 (119): 17-24.
- J. S. Cha, V. Malic, D. Bhaumik et al. Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator [J]. Journal of membrane science. 1997(128): 195-211.
- 羌宁,季学李,都基峻,等.苯系混合气体生物滴滤器非稳态工况性能[J].环境科学,2005,26(1):16-19.
- 侯长军,饶佳家,霍丹群等.生物滴滤塔降解甲苯废气的操作特性[J].中国给水排水,2005,21(12):50-52.
- Ottengraf SAP, Van Den Oever A. H. C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter[J]. Biotech. And Bioeng. 1983, 25(12): 3089-3102.
- 李章良,孙佩石.甲苯废气的生物净化性能与动力学模拟研究[J].贵州环保科技,2006,12(4):1-4.
- 朱国营,刘俊新.真菌降解挥发性有机物动力学模型研究[J].环境科学学报,2005,25(10):1320-1324.

(上接第3页)

- Smith, F. L., Sorial, G. A., Suidan, M. T. Development of two biomass control strategies for extended stable operation of high efficiency biofilters with high toluene loadings [J]. Envir. Sci. and Technol, 1996, 30: 1744-1751.
- 张兰河.高效生物滴滤法去除 H_2S 的基础研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学博士学位论文,2007.
- 贺启环,罗欣.废气生物净化技术研究进展[J].污染防治技术,2003,16(2):23-26.
- 席劲瑛,胡洪营.生物过滤法处理挥发性有机气体研究进展[J].环境科学与技术,2006,29(10):106-108.
- Sorial G A, Smith F L, Suidan M T. Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX removal [J]. Envir. Engrg. ASCE, 1997, 123(6): 530-537.
- 李国文,胡洪营,郝吉明,等.生物过滤塔、生物滴滤塔降解苯和甲苯的性能比较[J].环境科学学报,2001,21(suppl):122-126.
- 王丽萍,周敏,何士龙,等.高性能生物滴滤器净化甲苯气体的试验研究[J].环境工程,2004,22(3):73-75.
- A. B. Neal, R. C. Loehr. Use of biofilters and suspended -