

紫外-生物过滤联合工艺处理VOCs的研究

马超¹, 梁杰¹, 胡洪营², 席劲瑛², 王灿²

(1. 中国矿业大学 北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 挥发性有机物引起的环境污染问题已日益严重, 高浓度、难降解挥发性有机物的处理是当前亟待解决的问题。单一的生物过滤技术对挥发性有机物的去除效果并不理想, 在传统生物过滤工艺前增加紫外预处理单元, 构建了紫外-生物过滤联合工艺。紫外-生物过滤联合工艺是处理高浓度、难降解挥发性有机物的一个有效途径, 也是挥发性有机物控制技术研究的前沿领域。文章系统介绍了紫外-生物过滤联合工艺的研究背景和在国内外的研究进展, 并阐述了紫外-生物过滤联合工艺对挥发性有机物的去除性能、紫外-生物过滤联合工艺组合优势、紫外预处理对生物过滤单元影响机理研究和紫外-生物过滤联合工艺模拟模型, 最后对紫外-生物过滤联合工艺的工程应用前景进行了展望。

关键词: 挥发性有机物; 紫外; 生物过滤; 联合工艺

中图分类号 X511 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2010.06.019 文章编号 1003-6504(2010)06-0080-04

UV-Biofiltration Combined Process for Removing VOCs

MA Chao¹, LIANG Jie¹, HU Hong-ying², XI Jin-ying², WANG Can²

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, China Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083,

China; 2. Department of Environmental Science, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on literature reviewing, this paper discusses a new process of bio-filtration plus UV as the pretreatment for treating volatile organic compounds (VOCs). Performance of this combined system is described in contrast with those of the separate UV and separate bio-filtration process. The role of UV as a photo-degradation method to break down VOCs is discussed. Finally, several simulation models to study the mechanism of the combined UV-bio-filtration process are introduced.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); UV technology; bio-filtration; combined process

挥发性有机物 Volatile Organic Compounds, VOCs) 是一类挥发性强有机物的总称, 通常是指在常温下 (20℃) 饱和蒸气压大于 70 Pa, 沸点低于 260℃的一类有机物。由于 VOCs 的成分复杂, 其所表现出的毒性、刺激性、致癌作用和具有的特殊气味能导致人体呈现种种不适反应, 并对人体健康造成较大的影响。挥发性有机物污染能危害人体健康, 在人体内累积、导致癌变和基因突变; 还能造成环境污染, 在大气中形成酸雨、破坏臭氧层、导致气候变暖; 在土壤中累积, 破坏生态环境; 污染地下水, 从而间接影响人体健康。

在选择具体的 VOCs 控制技术时, 应该考虑的因素包括: 污染源特性 (气体流量、污染物浓度、排放温度), 目标污染物的回收潜力, 不同技术的处理效果、投资和运行成本、占地大小等。与物理、化学控制技术相比, 生物控制技术利用不同微生物的代谢功能, 将目标

污染物分解为无害的小分子物质 (如水、二氧化碳等)。生物控制技术的主要优点为设备简单、操作方便; 投资少、运行费用低; 二次污染小、可处理含不同性质组分的混合气体等^[1-2]。1994 年, 德国 78% 的有机废气处理设施均采用生物处理工艺^[3]。国内对 VOCs 的生物控制技术也展开了很多的研究, 并有一些工程应用的案例^[4]。然而, 前期的研究结果表明, 对于高浓度、难生物降解的 VOCs 气体, 单一的生物过滤技术的去除效果并不理想^[5-7]。因此, 针对高浓度、难降解的 VOCs 气体, 开发高效、安全的处理技术成为目前亟待解决的课题。

王灿、胡洪营等^[4]率先提出了紫外-生物过滤联合处理工艺, 用以解决高浓度、难降解 VOCs 气体处理问题。在传统生物过滤工艺前增加紫外预处理单元, 将部分难生物降解物质转化成易生物降解产物,

收稿日期 2009-04-01; 修回 2009-06-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目资助 (2004AA601061)

作者简介: 马超, 1985- 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为环境微生物技术等 (手机) 13601173064 (电子信箱) machao850515@126.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

同时降低后续生物过滤单元的处理负荷。目前,紫外-生物过滤联合工艺成为 VOCs 控制技术研究的前沿领域。

1 紫外-生物联合工艺对 VOCs 的去除性能

表 1 紫外-生物过滤联合工艺在 VOCs 控制中的研究
Table 1 UV-biofiltration combined process in the joint control of VOCs

处理对象	紫外预处理作用	VOCs 的处理性能	文献
氯苯	降低生物系统进口负荷,提高生物过滤单元的去除性能。	光降解后,部分氯苯转化成易生物降解性物质,生物过滤单元的去除速率从 35 增加至 60g/(m ³ ·h)。	王灿、胡洪营等 ^[112]
邻二甲苯	稳定高效降解邻二甲苯,增加抗冲击负荷的能力。	在微生物驯化期和冲击负荷条件 2000mg/L) 下时,污染物去除率稳定在 98%以上。	Li L, et al ^[13]
邻二甲苯	提高去除率,改善可生化性。	单一生物过滤工艺去除率 50%~60%,联合工艺去除率>99%。	Mohseni M, et al ^[14]
TCE(三氯乙烯)PCE(四氯乙烯)	提高抗冲击负荷的能力,将污染物转化为水溶性物质。	最佳条件下紫外 BTF 对 TCE、PCE 的去除率保持在 99%~100%。预处理产物为:光气,DCAC,TCAC,一氧化碳,盐酸。	Walter D, et al ^[15]
甲苯和邻二甲苯	提高降解率,挥发协同效应。	联合工艺对甲苯和邻二甲苯的去除率超过 95%,比单独光降解和生物过滤的去除率的总和高出 60%。	Mohseni M, et al ^[14]
α-蒎烯	使难降解 VOC 成为易生物降解的中间产物。	进口浓度 700g/(m ³ ·h)时去除率最高,50%的降解产物是可生物降解的水溶性有机物。	Koh L.H, et al ^[16]

2004 年,Koh 等^[16]研究用 254nm 和 185nm 的紫外线催化氧化 α-蒎烯气体。研究发现 50%的降解产物具有水溶性,且这些产物的可生化性是 α-蒎烯的 3~30 倍。2006 年,Walter 等^[15]研究用紫外-生物过滤联合工艺处理三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)气体,发现 254nm 和 185nm 紫外光催化工艺可以使 TCE、PCE 降解成有更高可生化性的水溶性物质,如硫代磷酸氯、二氯乙酰氯等,从而提高了对目标污染物的去除能力。在最佳条件下,联合工艺对 TCE、PCE 的去除率高达 99%~100%。Wang 等^[11]的研究进一步证明了联合工艺可以降低高浓度污染物对生物单元的抑制作用,同时还能提高生物单元的抗冲击负荷的能力。2007 年,Madjid 等^[14-17]采用紫外预处理的生物过滤工艺处理邻二甲苯气体,获得了更高的去除性能。2008 年,Wang 等^[12,18]对紫外-生物过滤联合工艺处理氯苯气体的研究表明,254nm 和 185nm 紫外光可以将氯苯分解为可溶、易生物降解的中间产物,并发现紫外预处理能够促进生物过滤塔对氯苯的去除。

2 紫外-生物过滤联合工艺的组合优势研究

联合工艺的优势主要体现在利用紫外技术的预处理作用,提高后续生物单元对难降解物质的去除性能,参照的对象多为单一的生物处理工艺。Wang 等^[19]对紫外-生物过滤联合工艺在其它方面的组合优势进行了深入的探讨和总结。

对于单一的紫外控制技术而言,虽然该技术已经被证明可以去除多数的 VOCs^[12]。但一些研究人员发现,单一的紫外控制技术很难彻底降解 VOCs,而是产生了更具生物毒性的产物^[20],从而带来了更高的健康

紫外-生物联合最早应用于土壤和废水处理当中^[8-10]。近年来,紫外-生物过滤联合工艺逐渐开始应用于 VOCs 的控制当中。表 1 总结了紫外-生物过滤联合工艺在 VOCs 控制方面的研究应用情况。

风险。另外,185nm 的紫外光会产生高浓度的臭氧^[19],而臭氧是一种对人体健康有毒害作用的气体物质。Wang^[19]等的研究表明,联合工艺中的生物过滤单元能够明显降低紫外单元尾气的急性生物毒性和遗传毒性,同时还能够有效降低臭氧的浓度。

对于单一的生物过滤技术而言,由于填料层中接种了微生物,当高速气流通过填料层时会带出部分微生物,从而在过滤塔出口处形成生物气溶胶。一些研究证据显示,这类生物气溶胶可能是人体呼吸道等疾病的引发源^[19]。单一生物过滤技术另外的一个缺点是长期运行的稳定性较差。席劲瑛等^[21-22]的研究表明,生物过滤工艺的去除性能在长期的运行过程中会下降。造成下降的原因主要是由于填料层中生物量的过量积累,导致了填料层的堵塞问题。Wang 等^[19]对比了紫外预处理和无紫外预处理的生物过滤单元在运行过程中生物量和填料层压降的变化,结果表明,紫外单元产生的高浓度臭氧,作为一种强氧化剂和杀菌剂,可以有效降低生物过滤单元出口中的生物气溶胶浓度。同时,臭氧还可以有效地控制生物过滤单元生物量的积累过程,从而延长生物过滤工艺的稳定运行时间。

Mohseni 等采用 UV-BF 联合工艺处理邻二甲苯,研究结果表明,联合工艺对邻二甲苯的降解效率达到 99%以上,其中 UV 预处理平均去除率大约为 20%。而单一生物过滤塔去除率只有 50%~60%。当邻二甲苯的进口浓度为 22g/(m³·h)时,紫外-生物过滤联合工艺的去除速率能达到 20g/(m³·h),而单独的生物过滤塔其最大去除速率为 15g/(m³·h)^[14]。

综上所述,紫外-生物过滤联合工艺在去除紫外单元尾气生物毒性、降低生物过滤单元尾气生物气溶

胶浓度和避免生物量过量累积等方面表现出了明显的组合优势^[19]。

3 紫外预处理对生物过滤单元的影响机理研究

紫外光降解作为生物过滤塔的预处理过程,能够快速降解 VOCs, 国内外已经有很多研究人员从事 VOCs 光降解的研究分析。

目前已有研究提出了氯酚类物质的光氧化/光催化降解途径。唐建军等研究了 TiO_2 光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚, 检出其中间产物主要为对苯二酚和醌, 同时在降解过程中不断有 Cl^- 释放^[23]。皮运正等对臭氧氧化水中的 4-氯苯酚以及 2,4,6-三氯酚的反应机理和途径进行了研究, 结果表明, 其主要的降解产物为甲酸、乙二酸和 Cl^- , 另外还有少量的中间产物, 如对苯醌、氯代对苯醌等^[24-25]。Ai Z.H. 等对 4-氯苯酚在微波辅助的 UV/ TiO_2 体系中的降解产物进行了测定, 主要的产物有苯酚、对二苯酚、对苯醌和 4-氯邻苯二酚^[26]。Marco 等对 2-氯苯酚在 UV₂₅₄ 条件下的降解途径进行了研究, 结果表明, 其主要的降解产物包括邻苯二酚、苯酚以及少量的环戊二烯羧酸^[27]。在 Essam 等的研究中发现, 氯酚类(包括一氯酚、二氯酚、三氯酚和四氯酚)物质在 UV 光氧化条件下的主要降解产物为黄素(chate-chol)和对苯二酚(氢醌)^[28]。

Mohseni 等采用 UV-BF 联合工艺处理对二甲苯和甲苯, 并用蒸馏水吸收 UV 光氧化的尾气, 发现部分的芳香烃化合物转化为醛类物质(主要为甲醛和乙醛)^[14]。另外, 还检测出了丙醛, 苯甲基乙醇, 乙二醇乙醛。

4 紫外-生物过滤联合工艺的模拟影响

用数学模型对紫外-生物过滤联合工艺的运行进行过程模拟可以更好的认识其内在机理和不同因素对宏观性能的影响, 为联合工艺的优化设计和运行操作提供相应的理论指导。目前, 针对单一生物过滤工艺运行性能的模拟已经有较多的研究, 并已提出了相应的模型, 这类模型的典型代表包括 Ottengraf 模型^[29]、“Baltzis 模型”^[30]和 Deshusses 模型^[31]等。席劲瑛等在单一生物过滤工艺的模型研究中作了进一步的工作, 利用数学模型描述了微生物的增殖和生物量积累对填料层结构的影响, 并建立了将 VOCs 去除和生物量积累二者综合起来的过滤塔长期运行模型。在这个基础上, 王灿等^[32-33]构建了紫外-生物过滤联合工艺的数学模型, 采用促进因子等参数定量表征了紫外预处理单元对生物过滤单元的影响作用, 所建立的模型实现了对联合工艺去除氯苯气体的准确模型和预测。在王灿等^[32]的研究中, 还详细探讨了联合工艺各处理单元设计参数的确定和选择。这些研

究成果为将来紫外-生物过滤联合工艺的工程应用打下了良好的基础。

5 结语

目前, 单一的生物过滤工艺在国内外已经有较多的工程应用案例, 处理的对象多为低浓度、易生物降解的 VOCs。而针对高浓度、难降解 VOCs 的处理, 仍然是实际工程中亟待解决的问题。利用紫外-生物过滤联合工艺处理该类 VOCs 是一条可行的解决途径, 以该技术为背景的市场应用前景非常广阔, 市场需求量巨大。所取得的技术成果除可应用到化工企业 VOCs 的控制外, 还可应用于其它有机废气的控制领域, 如城市污水处理厂的恶臭气体、垃圾填埋和堆肥等过程中产生的挥发性物质等。目前, 这些亟待处理的污染源分布非常广泛, 并且随着社会发展和环保法规的进一步完善, 对其处理的迫切性进一步加强。因此, 此技术的研究成果将很快能够得到推广应用并产生良好的经济效益和社会效益, 有广阔的工程应用前景。

[参考文献]

- [1] Van Groenestijn J W, Hesselink P G M. Biotechniques for air pollution control[J]. Biodegr, 1993, 4:283-301.
- [2] Kennes C, Thalasso F. Waste gas biotreatment technology[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1998, 72:303-319.
- [3] Burgess J E, Parsons S A, Stuetz R M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review[J]. Biotechnol Advan, 2001, 19:35-63.
- [4] 胡洪营, 王灿, 席劲瑛. 中国恶臭与挥发性有机物处理技术研究进展[J]. 化学装置, 2007, 49(11):245-247.
Hu Hong-ying, Wang Can, Xi Jin-ying. Researches in treatment technology for the stench and volatile organic compound in China[J]. Chemical Plant, 2007, 49(11):245-247. (in Japanese)
- [5] 王灿, 席劲瑛, 胡洪营, 等. 白腐真菌生物过滤塔处理氯苯气体的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2):500-505.
Wang Can, Xi Jin-ying, Hu Hong-ying, et al. White rot fungi biofilter treating waste gas containing chlorobenzene[J]. Environmental Science, 2008, 29(2):500-505 (in Chinese)
- [6] 王灿, 胡洪营, 席劲瑛. 丝状真菌生物过滤塔对挥发性有机物的去除性能[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7):40-43.
Wang Can, Hu Hong-ying, Xi Jin-ying. Performance of filamentous fungal biofilters for volatile organic compounds control[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(7):40-43 (in Chinese)
- [7] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Effects of nitrogen source, empty bed residence time and inlet concentration on performance of a biofilter for chlorobenzene removal[J]. Eng Life Sci, 2009.

- [8] Miller R M, Singer G M, Rosen J D, et al. Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene[J]. Appl Environ Microbiol, 1988, 54(4):1724-1730.
- [9] Stanislaw L, Monika G. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater[J]. Wat Res, 1999, 11(3):2511-2516.
- [10] Adams C D, Kuzhikannil J J. Biodegradability of quaternary amine surfactants[J]. Wat Res, 2000, 2(2):668-672.
- [11] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Advantage of combination of UV photodegradation and biofiltration for gaseous chlorobenzene treatment[J]. J Hazard Mater, 2009.
- [12] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. A novel integrated UV-biofilter system to treat high concentration of gaseous chlorobenzene[J]. Chinese Sci Bull, 2008, 53(17):2712-2716.
- [13] Li L, Zhang C B, He H, et al. An integrated system of biological and catalytic oxidation for the removal of o-xylene from exhaust[J]. Catal Today, 2007, 126(3):338-344.
- [14] Mohseni M, Zhao J L. Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2006, 81(2):146-151.
- [15] Walter D, Varadarajan R, Massoud P. Photooxidation and biotrickling filtration for controlling industrial emissions of trichloroethylene and perchloroethylene[J]. Chem Eng Sci, 2006, 61(3):7909-7923.
- [16] Koh L H, Kuhn D C S, Mohseni M, et al. Utilizing ultraviolet photooxidation as a pretreatment of volatile organic compounds upstream of a biological gas cleaning operation[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2004, 79(5):619-625.
- [17] Mohseni M, Koh L H, Kuhn D C S, et al. Ultraviolet photooxidation for the biodegradability enhancement of air-borne o-xylene[J]. J Environ Eng Sci, 2005, 8(4):279-286.
- [18] 王灿, 席劲瑛, 胡洪营, 等. 紫外光降解高浓度氯苯气体的研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2):125-129.
Wang Can, Xi Jin-ying, Hu Hong-ying, et al. Photodegradation of high concentration of chlorobenzene in gas phase by ultraviolet radiation[J]. Research of Environmental Science, 2008, 21(2):125-129(in Chinese)
- [19] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Reduction of toxic products and bioaerosol emission of a combined UV-biofilter process for chlorobenzene treatment[J]. J Air Waste Manage, 2009.
- [20] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products[J]. Chemosphere, 2008, 73(8):1167-1171.
- [21] Xi J Y, Hu H Y, Zhu H B, et al. Effects of adding inert sphere into the filter bed on the performance of biofilters for gaseous toluene removal[J]. Biochem Eng J, 2005, 23:123-130.
- [22] Xi J Y, Hu H Y, Qian Y. Effect of operating conditions on long-term performance of a biofilter treating gaseous toluene: biomass accumulation and stable-run time estimation[J]. Biochem Eng J, 2006, 31:165-172.
- [23] 唐建军, 邓爱华. TiO_2 光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. 应用化工, 2006, 35(12):924-930.
Tang Jian-jun, Deng Ai-hua. Degradation of 4-chlorophenol by TiO_2 photocatalysis[J]. Applied Chemical Industry, 2006, 35(12):924-930(in Chinese)
- [24] 皮运正, 王建龙. 臭氧氧化水中 4-氯酚的机理和反应途径[J]. 中国科学 B 辑化学, 2006, 36(1):87-92.
Pi Yun-zheng, Wang Jian-long. The mechanism and reaction path for ozonation of the 4-chlorophenol in water[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2006, 36(1):87-92(in Chinese)
- [25] 皮运正, 王建龙. 臭氧氧化水中 2,4,6-三氯酚的反应机理研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12):1619-1623.
Pi Yun-zheng, Wang Jian-long. The pathway of the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(12):1619-1623. (in Chinese)
- [26] Zhihui Ai, Peng Yang, Xiaohua Lua. Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2005, 124:147-152.
- [27] Marco Bertelli, Elena Selli. Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO_2 and of H_2O_2 photolysis in the degradation of 2-chlorophenol[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 138:46-52.
- [28] Essam Tamer, Zilouei Hamid, Amin Magdy Aly, et al. Sequential UV-biological degradation of chlorophenols[J]. Chemosphere, 2006, 63:277-284.
- [29] Ottengraf S P P, Van Den Oever A H C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter[J]. Biotechnol Bioeng, 1983, 15:3089-3102.
- [30] Baltzis B C, Mpanias C J, Bhattacharya S. Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters[J]. Biotechnol Bioeng, 2001, 72(4):389-401.
- [31] Deshusses M A, Hamer G, Dunn I. Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(4):1048-1058.
- [32] 王灿, 席劲瑛, 胡洪营, 等. 紫外光降解反应器去除氯苯气体模型的建立与应用[J]. 环境科学, 30(1):29-32.
Wang Can, Xi Jin-ying, Hu Hong-ying, et al. Establishment and application of gaseous chlorobenzene UV-photodegradation model[J]. Environmental Science, 30(1):29-32(in Chinese)
- [33] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Effects of operation conditions on removal rate constant and quantum yield of gaseous chlorobenzene in a photochemical reactor[J]. J Air Waste Manage, 2009.