

# 利用臭氧控制 VOCs 生物过滤塔生物量

谷 风<sup>1</sup>, 席劲瑛<sup>1</sup>, 胡洪营<sup>1,2</sup>, 唐 好<sup>1</sup>

(1. 清华大学 环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084;

2. 清华大学 深圳研究生院, 广东 深圳 518055)

**摘 要:**生物过滤塔在挥发性有机物和恶臭气体处理方面具有良好的应用前景,但生物量过度累积是影响其运行稳定性的主要问题。为了探讨利用臭氧控制生物量过度累积的可行性,该研究系统考察了连续投加臭氧对于生物过滤塔甲苯去除性能、填料层压降及空隙率、生物量增长以及碳平衡的影响。研究表明,臭氧浓度为  $0\sim 220\text{ mg/m}^3$  时,投加臭氧不会降低生物过滤塔的甲苯去除性能;臭氧浓度为  $100\sim 220\text{ mg/m}^3$  时,投加臭氧可以显著控制生物量过度累积、优化填料层结构和控制压降快速升高。进一步研究表明,提高甲苯的矿化率是臭氧控制生物量快速累积的主要途径。

**关键词:**生物过滤;有机物;臭氧;VOCs

**中图分类号:**X511 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2012)01-0113-05

## A New Biomass Control Method Using Ozone in Biofilters Treating Gaseous VOCs

GU Feng<sup>1</sup>, XI Jin-ying<sup>1</sup>, HU Hong-ying<sup>1,2</sup>, TANG Hao<sup>1</sup>

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China; 2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong, P. R. China)

**Abstract:** Excessive biomass accumulation is one main problem which will deteriorate the performance stability of biofilters during long-term operation. In order to systematically explore the feasibility of using ozone to control biomass accumulation within biofilters, the influence of ozone on toluene removal performance, pressure drop through filter bed and porosity, biomass growth and carbon balance of biofilters was examined. The results showed adding ozone of concentration no more than  $220\text{ mg/m}^3$  wouldn't adversely affect toluene removal capacity of biofilters. When the inlet ozone concentration achieved  $180\sim 220\text{ mg/m}^3$ , ozone could significantly control excessive biomass accumulation, improve the filter bed structure and stabilize the pressure drop through filter bed. Furthermore, accelerating the mineralization rate of toluene was the dominant way of biomass accumulation control by ozone.

**Key words:** biofiltration; organic matter; ozone; VOCs

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs)是一类具有挥发性的有机物的总称<sup>[1]</sup>。VOCs 的来源广泛,排放到环境中会威胁人体健康,引发各种区域性环境问题<sup>[2-3]</sup>。在各种 VOCs 控制工艺中,生物过滤塔由于具有去除效果好、工艺简

单、操作方便和运行费用低等优势逐渐成为 VOCs 控制的主流工艺之一<sup>[4-6]</sup>。

在生物过滤塔的长期运行中,尤其是处理高浓度有机气体时,塔中的生物量会不断累积,从而导致填料层堵塞、填料层压降上升、处理效果恶化等一系

收稿日期:2011-04-29

基金项目:环保公益性行业科研专项(200809015)

作者简介:谷 风(1987-),女,主要从事 VOCs 的生物过滤技术研究,(E-mail)gf870525@gmail.com。

席劲瑛(通讯作者),男,副研究员,主要从事环境生物技术,有毒有害有机物的降解和生物处理研究,(E-mail)xijinying@tsinghua.edu.cn。

列问题。生物量的过度累积已成为生物过滤工艺进一步推广应用的瓶颈<sup>[7-8]</sup>。目前的生物量控制技术主要有机械搅拌、水力反冲洗,化学药剂洗脱等方法<sup>[9]</sup>。机械搅拌和水力反冲洗无需额外投加药剂,但是需额外增加新的设备,且对填料颗粒强度要求较高,生物量控制效果有限。化学药剂洗脱可以有效去除部分生物物质,但是由于洗脱药剂对微生物活性有抑制作用,VOCs 去除效果会明显下降,所需恢复时间较长。目前,还没有理想的控制手段,可以在不影响生物过滤工艺运行性能的前提下有效控制生物量的过度累积。

有关研究表明,臭氧对于生物过滤塔中生物量的增殖具有一定控制作用<sup>[10-11]</sup>。为了系统考察利用臭氧控制生物过滤工艺中生物量累积和改善生物过滤长期运行性能的可行性,本研究向处理甲苯废气的生物过滤塔中连续投加臭氧,考察了臭氧对于生物过滤塔甲苯去除性能、填料层压降及空隙率、生物量累积以及碳平衡的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验装置

为了考察不同浓度臭氧对于生物过滤塔运行性能的影响,建立了 4 套平行的生物过滤塔(分别为 BF1、BF2、BF3、BF4),如图 1 所示。生物过滤塔由有机玻璃制成,内径 12 cm,高度 50 cm。塔内填充有 250 g 膨胀珍珠岩,填料层有效体积 2.6 L,初始空隙率 0.66。甲苯气体通过微量进样器(ALC-IP900 上海奥尔科特生物科技有限公司)将甲苯液体打入压缩空气中获得,通过臭氧发生器(YG-2 北京山美水美环保有限公司)产生一定浓度的臭氧气体,将臭氧气体与甲苯气体混合后连续通入相应的生物过滤塔。采用电磁计量泵(Iwaki EHC-B220R)向生物过滤塔中间歇喷淋营养盐溶液,喷淋时间由时间继电器(R-314 北京宇龙仪器仪表有限公司)控制。

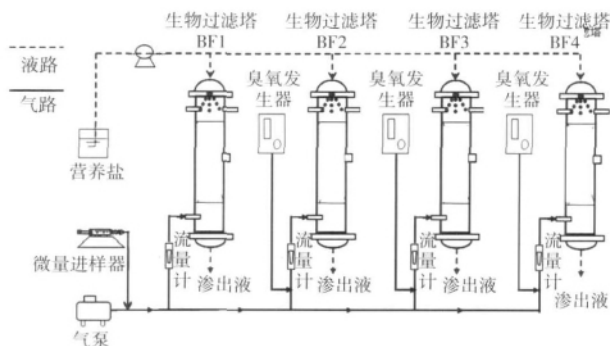


图 1 实验装置图

### 1.2 系统启动与操作运行条件

将取自北京市某污水厂的 240 mL 回流污泥注入生物过滤塔填料中,然后连续通入一定浓度的甲苯气体,启动反应器运行。4 套生物过滤塔共连续运行 68 d,其中 0~49 d 未通入臭氧,50~68 d 向过滤塔 BF2、BF3、BF4 中连续通入臭氧。采用间歇喷淋方式向填料层中补充营养盐和水分。喷淋液中主要含有 N、P、K 和微量营养元素。具体操作运行条件见表 1。

表 1 生物过滤塔运行条件

| 项目                                                    | 运行参数                                                                                  |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 进口甲苯浓度/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )            | 1 500~2 000                                                                           |
| 进气流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )             | 0.1~0.15                                                                              |
| 空塔停留时间(EBRT)/s                                        | 62.4~93.6                                                                             |
| 臭氧浓度<br>(50~68 d)/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | BF1:0;BF2:40~60;<br>BF3:100~120;BF4:180~220                                           |
| 喷淋方式                                                  | 每 6 h 喷淋 1 次,每次 1 min                                                                 |
| 喷淋量/( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )             | 120                                                                                   |
| 喷淋液主要成分/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )            | $\text{NaNO}_3$ :10 ; $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :0.7 ; $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :0.52 |

### 1.3 分析方法

气相甲苯浓度采用气相色谱法测定。色谱配置为:岛津 GC-14B,毛细管柱 ULBON HR-1 Q 25 mm $\times$ 30 m,FID 检测器,载气为  $\text{N}_2$ 。分析条件为:柱箱 100  $^{\circ}\text{C}$ ,进样口 150  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器 150  $^{\circ}\text{C}$ 。外标法定量,标准气体用静态配气法配制。在生物过滤塔进口和出口设置 2 个采样点,采用 50 mL 玻璃注射器取样,一次取样 30~50 mL。然后用 250  $\mu\text{L}$  气密进样针(Hamilton Corp., USA)从注射器中取 200  $\mu\text{L}$  气体样品注入气相色谱进样口进行分析。

臭氧浓度采用臭氧检测管(北京劳保所,检测范围:4~100  $\text{mg}/\text{m}^3$ )进行测定。生物过滤塔进出口  $\text{CO}_2$  浓度采用  $\text{CO}_2$  检测仪(HK-600,上海秦迈仪器有限公司)测定。生物量通过称重法测定:定期测定生物过滤塔总重,总重减去空塔重和湿填料重可得生物量湿重,烘干称重法测得生物膜含水率,计算可得生物量干重。微生物膜样品的观察和照片拍摄采用环境扫描电镜(FEI Quanta 200, FEI, Czech Republic),分析条件为:温度 0  $^{\circ}\text{C}$ ,压力 300 Pa。生物过滤塔渗液总有机碳(TOC)值采用 TOC 仪(TOC-V<sub>CPH</sub> FA. CN200,岛津公司)测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 投加臭氧对生物过滤塔甲苯去除性能的影响

图 2 为生物过滤塔甲苯去除率随时间的变化。

从图 2 可以看出,生物过滤塔启动运行之后,甲苯去除率在波动中逐渐上升,保持在 90%左右。运行至 49 d 时向 BF2、BF3、BF4 中投加不同浓度的臭氧,4 套生物过滤塔的甲苯去除率均依旧保持在 90%以上,4 套生物过滤塔之间未显示明显差别。进气臭氧浓度不超过 220 mg/m<sup>3</sup> 时,生物过滤塔的甲苯去除率不会因为臭氧的投加出现下降。

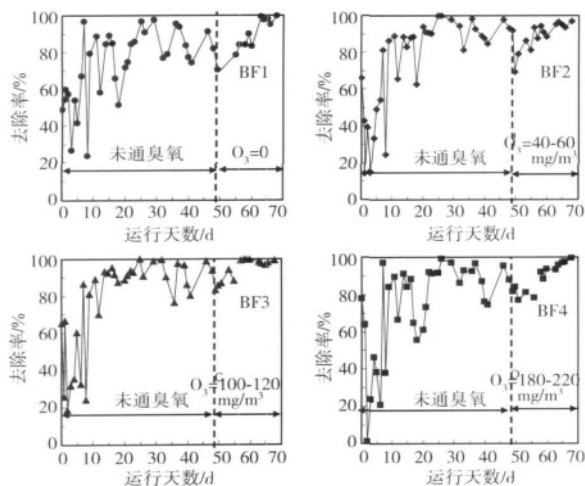


图 2 甲苯去除率随时间的变化

2.2 投加臭氧对生物过滤塔填料层压降的影响

生物过滤塔填料层压降随时间的变化如图 3 所示。运行初期,4 套生物过滤塔的填料层压降均保持在 1~2 mmH<sub>2</sub>O。在连续运行 50 d 后,未通入臭氧的生物过滤塔(BF1)的填料层压降出现了显著上升,约为 30 mmH<sub>2</sub>O;运行 60 d 后,进气臭氧浓度分别为 40~60 mg/m<sup>3</sup> 和 100~120 mg/m<sup>3</sup> 的生物过滤塔(BF2 和 BF3)的填料层压降也出现了上升,上升幅度略低于 BF1,约为 20 mmH<sub>2</sub>O;而进气臭氧浓度为 180~220 mg/m<sup>3</sup> 的生物过滤塔(BF4)的填料层压降仍然保持在 5 mmH<sub>2</sub>O 以下。这表明,当生物过滤塔进气臭氧浓度达 180~220 mg/m<sup>3</sup> 时,能有效控制填料层压降上升。

2.3 投加臭氧对生物过滤塔填料层空隙率的影响

表 2 给出了投加臭氧前后 4 套生物过滤塔填料层空隙率的变化。4 套生物过滤塔的填料层初始空隙率均为 0.66。运行至 35 d(投加臭氧前),由于生物量的累积,4 套生物过滤塔的填料层空隙率减小至 0.45 左右,平行性较好。随着运行时间时间的进一步增加和生物膜的继续增长,4 套生物过滤塔的填料层空隙率都有不同程度的下降。但是从表 2 可以看出,运行至 68 d(投加臭氧后)时,4 套生物过滤塔的填料层空隙率随着臭氧浓度的提高而增加,这

表示填料层的堵塞程度随着臭氧浓度的提高而下降。投加臭氧有助于减缓填料层的堵塞,改善填料层的结构。这也解释了投加臭氧之后填料层压降上升减缓的现象。

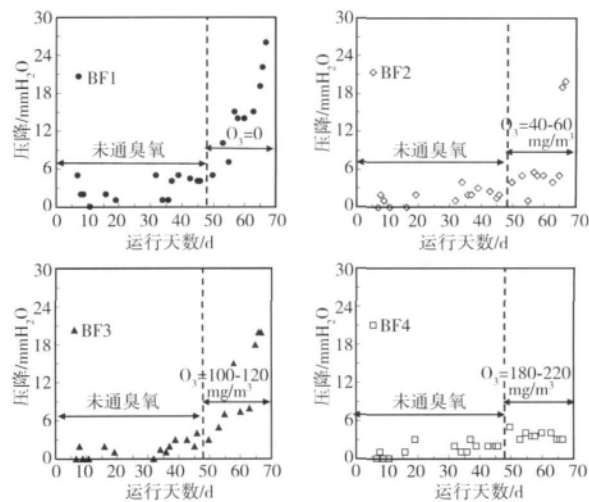


图 3 填料层压降随时间的变化

表 2 投加臭氧前后 4 套生物过滤塔空隙率的变化

| 塔号  | 50~68 d 进气臭氧浓度/(mg·m <sup>-3</sup> ) | 0 d 空隙率 | 35 d 空隙率 | 68 d 空隙率 |
|-----|--------------------------------------|---------|----------|----------|
| BF1 | 0                                    | 0.66    | 0.45     | 0.31     |
| BF2 | 40~60                                | 0.66    | 0.45     | 0.33     |
| BF3 | 100~120                              | 0.66    | 0.43     | 0.35     |
| BF4 | 180~220                              | 0.66    | 0.46     | 0.38     |

2.4 投加臭氧对生物过滤塔内生物量和生物膜形态的影响

图 4 表征了 4 套生物过滤塔的微生物浓度(以干重计)随时间的变化。从图 4 可以看出,0~49 d 未投加臭氧时 BF1—BF4 的生物量增长趋势相似,经历对数增长后期后,增长速率逐渐趋缓,呈线性增长。在 50 d 投加臭氧之后,未通入臭氧的生物过滤塔(BF1)以及进气臭氧浓度分别为 40~60 mg/m<sup>3</sup> 和 100~120 mg/m<sup>3</sup> 的生物过滤塔(BF2 和 BF3)中的微生物浓度仍呈上升趋势,但微生物增长的速率随着臭氧浓度的升高而减缓,而进气臭氧浓度达 180~220 mg/m<sup>3</sup> 的生物过滤塔(BF4)中微生物浓度则随运行时间呈下降趋势。这表明,通入臭氧可有效地控制生物量的增长,生物量累积的速率与臭氧浓度有关。

臭氧对于生物膜形态的影响如图 5 所示。连续投加臭氧一段时间后,在运行第 60 d 采集生物过滤塔内的填料样本观察其上附着的生物膜。可以看出,未投加臭氧的生物过滤塔(BF1)中的生物膜比

较致密,存在较厚的胞外多聚物。而投加臭氧浓度达  $180\sim 220\text{ mg/m}^3$  的生物过滤塔(BF4)中生物膜比较稀疏,胞外多聚物显著减少,空隙较多,可以看到明显受到破坏的细胞。

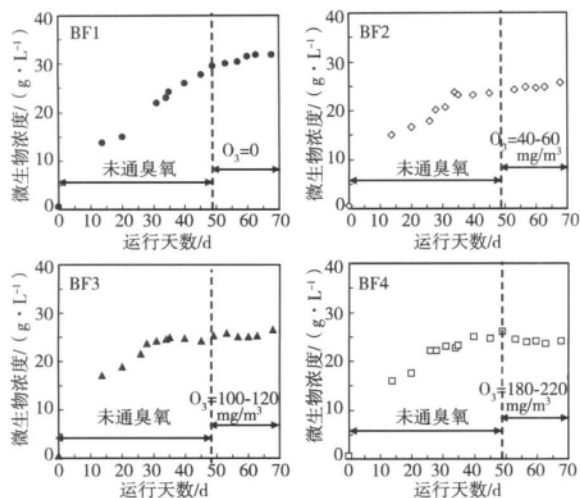


图4 微生物浓度随时间的变化

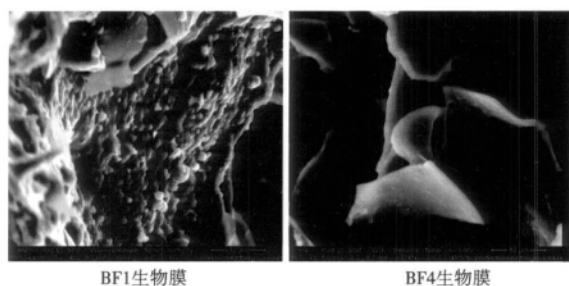


图5 投加臭氧与否生物膜电镜照片对比(5 000x)

## 2.5 投加臭氧对生物过滤塔内碳平衡的影响

在生物降解过程中,甲苯是外界供给微生物的唯一碳源和能源,微生物通过降解甲苯获得所需的能量,并利用部分甲苯合成菌体物质。在生物过滤塔中,被去除的甲苯中的碳元素一部分通过各种降解途径以最终降解产物  $\text{CO}_2$  的形式排出塔外,另一部分随渗出液排出过滤塔,剩余部分则主要以剩余菌体的形式积累在过滤塔中。

为了考察臭氧对于生物过滤塔内碳平衡的影响,选取4套生物过滤塔运行53~68 d的数据进行碳平衡核算,具体结果见表3。其中被去除甲苯中的碳通过生物过滤塔进出口的甲苯浓度计算而得,生物过滤塔中累积的碳通过称重法测得的生物膜湿重数据计算而得,以  $\text{CO}_2$  形式排出的碳通过生物过滤塔进出口  $\text{CO}_2$  浓度数据计算而得,而随渗出液排出的碳通过渗出液的体积和 TOC 数据计算而得。

从表3可以看出,研究测得的甲苯转化为  $\text{CO}_2$  的比例(甲苯矿化率)为  $90\%\sim 98\%$ ,与有关研究报道的 VOCs 矿化比例范围一致<sup>[12-15]</sup>。投加臭氧之后,甲苯矿化率显著高于未投加臭氧的甲苯矿化率。这可能是由于臭氧氧化了积累在生物过滤塔中的微生物残体和代谢产物,使得其易于被微生物继续利用,并最终转化为  $\text{CO}_2$  排出。同时,BF2—BF4 随渗出液排出的碳比例也明显高于 BF1,说明投加臭氧后生物过滤塔内的菌体和代谢产物较易被洗脱。但从各部分碳占输入碳的比例来看,提高甲苯矿化率是臭氧控制生物量快速累积的主要途径。

表3 生物过滤塔碳平衡核算表

| 塔号  | 进气臭氧浓度/<br>( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) | 去除甲苯中的碳/<br>g | 以 $\text{CO}_2$ 形式排出的碳 |            | 随渗出液排出的碳 |            | 在生物过滤塔中累积的碳 |            | 输出碳合计/g | 回收率(输出碳合计占<br>输入碳的百分比)/% |
|-----|----------------------------------------------|---------------|------------------------|------------|----------|------------|-------------|------------|---------|--------------------------|
|     |                                              |               | 质量/g                   | 占输入碳的百分比/% | 质量/g     | 占输入碳的百分比/% | 质量/g        | 占输入碳的百分比/% |         |                          |
| BF1 | 0                                            | 7.18          | 6.50                   | 90.5       | 0.04     | 0.5        | 0.32        | 4.4        | 6.86    | 95.5                     |
| BF2 | 40~60                                        | 6.96          | 6.66                   | 95.7       | 0.04     | 0.6        | 0.19        | 2.7        | 6.89    | 99.0                     |
| BF3 | 100~120                                      | 6.74          | 6.52                   | 96.8       | 0.07     | 1.0        | 0.13        | 1.9        | 6.72    | 99.7                     |
| BF4 | 180~220                                      | 7.15          | 6.94                   | 97.2       | 0.06     | 0.8        | -0.16       | -2.2       | 6.84    | 95.7                     |

## 3 结论

1)当进气臭氧浓度不超过  $220\text{ mg/m}^3$  时,投加臭氧之后生物过滤塔的甲苯去除率仍然保持在  $90\%$  以上,臭氧未对生物过滤塔的甲苯去除能力产生负面影响;

2)当进气臭氧浓度达  $100\sim 220\text{ mg/m}^3$  时,投加臭氧可以显著控制生物量快速增长,改善生物过滤塔填料层结构,有效控制填料层压降的上升。

3)投加臭氧可以显著提高甲苯的矿化率并加大

菌体洗脱量,但提高甲苯矿化率是臭氧控制生物量快速累积的主要途径。

## 参考文献:

- [1] NOEL D N. Air Pollution Control Engineering[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2000.
- [2] 李守信,宋剑飞,李立清,等. 挥发性有机化合物处理技术的研究进展[J]. 化工环保,2008,28(1):1-7.
- LI SHOU-XIN, SONG JIAN-FEI, LI LI-QING, et al. Research progresses in treatment technologies for volatile

- organic compounds [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008, 28(1): 1-7.
- [3] KHAN F I, GHOSHAL A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13: 527-545.
- [4] LESON G, WINER A M. Biofiltration; an innovative air pollution control technology for VOC emissions [J]. J Air Waste Manage Assoc, 1991, 41(8): 1045-1054.
- [5] VAN GROENESTIJN J W, HESSELINK P G M. Biotechniques for air pollution control [J]. Biodegradation, 1993, 4: 283-330.
- [6] A'LVAREZ-HORNOS F J, GABALDO'N C, MART'INEZ-SORIA V, et al. Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008, 83: 643-653.
- [7] DELHOMENIE M C, BIBEAU L, GENDRON J, et al. A study of clogging in a biofilter treating toluene vapors [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 94: 211-222.
- [8] SONG J, KINNEY K A. A model to predict long-term performance of vapor-phase bioreactors; A cellular automaton approach [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 2498-2507.
- [9] KENNES C, VEIGA M C. Inert filter media for the biofiltration of waste gases-characteristics and biomass control [J]. Environmental Science & Bio/Technology, 2002, 1: 201-214.
- [10] WANG C, XI J Y, HU H Y, et al. Stimulative effects of ozone on a biofilter treating gaseous chlorobenzene [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9407-9412.
- [11] 姚远, 席劲瑛, 王灿, 等. 氯苯紫外光降解产物对生物过滤塔运行性能的影响 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(1): 60-65.
- YAO YUAN, XI JIN-YING, WANG CAN, et al. Effects of chlorobenzene photodegradation products on the performance of biofilters [J]. Journal of Environmental Science, 2010, 30(1): 60-65.
- [12] SINGH R S, RAI B N, UPADHYAY S N. Removal of toluene vapour using agro-waste based biofilter treating toluene vapours [J]. Environ Technol, 2006, 27: 349-357.
- [13] SINGH R S, RAI B N, UPADHYAY S N. Removal of toluene vapour from air stream using a biofilter packed with polyurethane foam [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88: 366-371.
- [14] KIM D, SORIAL G A. Nitrogen utilization and biomass yield in trickle bed air biofilters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182: 358-362.
- [15] CHOU M S, WU F L. Treatment of toluene in an air stream by a biotrickling filter packed with slags [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, 49(4): 386-398.

(编辑 王秀玲)