

挥发性有机物和臭味的生物过滤处理

张彭义 余刚 蒋展鹏

(清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家联合重点实验室,北京 100084)

摘 要

生物过滤法是一种较新的空气污染控制方法,它利用微生物降解或/转化空气中的挥发性有机物以及硫化氢、氨等恶臭物质。本文主要介绍生物过滤法处理废气的基本原理,讨论填料种类、湿度、pH、温度等影响生物过滤法性能参数。同时综述了生物过滤法的应用范围以及对生物过滤法的改进。

关键词:生物过滤 废气处理 挥发性有机物 臭味

工业生产和畜禽养殖等过程中产生的挥发性有机物和臭味问题已引起人们越来越多的关注。一些发达国家已经立法,严格控制这些气态污染物的排放,要求采取一定的治理措施。活性炭吸附^[1]、光催化^[2]、催化氧化、焚烧和生物处理等方法被广泛研究以处理空气中的挥发性有机物和臭味物质。其中生物过滤法利用微生物降解气态污染物特别是低浓度的易生物降解物质,具有经济高效的优点而受到较多的关注和实际应用。在我国对挥发性有机物的污染还未给予足够的重视,也很少对生物过滤法去除气态污染物进行研究。因此很有必要介绍这一方法,以期在不久的将来用于挥发性有机物和臭味的控制。

一、废气生物过滤法处理的发展及其原理

用生物法处理空气中的污染物可以追溯到50年代中期,最先是用于处理空气中低浓度的臭味物质^[3]。1959年在德国的一个污水处理厂建立了一个填充土壤的生物过滤床,用于控制污水输送管散发的臭味。60年代,人们开始采用生物过滤法处理气态污染物,德国和美国开始对此方法进行深入研究。从80年代起,德国和荷兰越来越多地采用生物过滤法控制工业生产过程中产生的挥发性有机物和有毒气体。迄今,在德国和荷兰有500多座大规模的废气生物过滤处理装置,生物过滤反应器的面积一般在10~2000 m²之间,废气处理流量达到1000~150000 m³/h。美国1990年通过的清洁空气法修正案严格限制了189种危险空气污染物(其中70%是挥发性有机物)的排放,这促进了包括生物过滤法在内的废气控制技术的研究和应用,大规模的生物过滤装置开始被建立用来处理各种污染气体。

图1为废气生物过滤反应装置示意图^[4]。由图可见,废气首先经过预处理,包括去除颗粒物和调温调湿,然后经过气体分布器进入生物过滤器。生物过滤器中填充了有生物

活性的介质,一般为天然有机材料,如堆肥^[5,6]、泥煤^[7]、谷壳、木片、树皮和泥土等^[8],有时候也混用活性炭^[6]和聚苯乙烯颗粒。填料均含有一定的水分,填料表面生长着各种微生物。当废气进入滤床时,废气中的污染物从气相主体扩散到介质外层的水膜而被介质吸收,同时氧气也由气相进入水膜,最终介质表面所附的微生物消耗氧气而把污染物分解/转化为二氧化碳、水和无机盐类。微生物所需的营养物质则由介质自身供给或外加。

二、生物过滤反应器的性能参数及其影响因素^[9]

1. 性能参数

生物过滤反应器的性能参数主要有

空床停留时间、表面负荷、质量负荷和去除率,各参数的基本含义及典型范围见表 1。这些参数及其范围实际上也是生物过滤反应器的设计依据。其中空床接触时间表示的是废气经过反应器的相对时间,由于床内充满填料,而气体只能在填料孔隙间通过或停留,因此气体的实际停留时间应该是气体流量除以反应器的空隙体积。由表 1 可知,虽然废气在反应器内的停留时间很短,而处理率却可以高达 90 %以上。

表 1 生物过滤反应器的性能参数及其典型范围

参数	含义	计算公式	常用单位	典型范围
空床停留时间	废气在生物滤床中的相对停留时间	V/Q	s	15~60
表面负荷	单位滤床面积的废气体积负荷	Q/A	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	50~200
质量负荷	单位滤床体积的污染物负荷	QC/V	$\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	10~160
去除率	污染物的去除程度	$(C_i - C_e)/C_i \times \%$	%	90~99

注: V —生物过滤反应器的体积, m^3 ; Q —废气的体积流量, m^3/s ; A —生物过滤反应器面积, m^2 ; C_i —废气中污染物的浓度, g/m^3 ; C_e —废气处理后的所含污染物的浓度, g/m^3 。

2. 影响反应器性能的因素

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。因此反应器的条件应适合微生物的生长,这些条件包括填料(介质)及其湿度、pH 值、营养物质、温度和污染物浓度等。实际上这些因素也是生物过滤反应器设计和运行过程中需要考虑的参数。

(1) 填料选择 填料是生物过滤反应器设计时要首先考虑的,理想的填料应具有以下性质:

- 最佳的微生物生长环境——营养物、湿度、pH 和碳源的供应应不受限制;

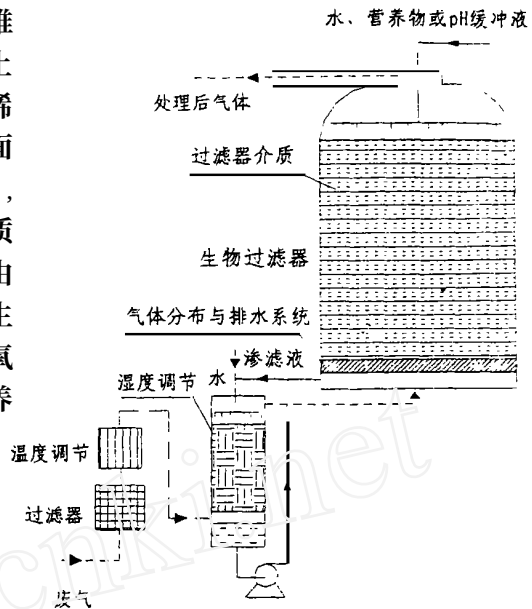


图 1 废气的生物过滤处理系统

- 较大的比表面积——接触面积、吸附容量、单位体积的反应点更多;
- 一定的结构强度——防止填料压实,后者会使压降升高、气体停留时间缩短;
- 高水分滞留能力——水分是维持微生物活性的关键因素;
- 高孔隙率——使气体有较长的停留时间;
- 较低的体密度——减小填料压实的可能性。

常用的堆肥、泥煤等能基本符合以上要求,但是其中含有的有机物会逐渐降解,这不仅使填料压实,还要在一定时间后更换,即有寿命限制。将有机填料和惰性的填充剂混合使用寿命可高达 5a,一般为 2~4a。为了提高填料性能、降低压降,一般要求 60 %的填料颗粒直径大于 4mm。

(2)填料的湿度(含水量) 填料的湿度是生物过滤器最重要的操作参数。水是微生物生长不可缺少的条件,如果填料的湿度太低,则会使微生物失活,并且填料会收缩破裂而产生气体短流;然而如果填料的湿度太高,则不仅会使气体通过滤床的压降增高、停留时间降低,而且由于空气/水界面的减少而引起供氧不足,形成厌氧区域从而产生臭味并使得降解速率降低。大多数试验表明,填料的湿度在 40 %~60 %(湿重)范围内时生物滤膜的性能较为稳定;对于致密的、排水困难的填料和憎水性 VOC,最佳含水量在 40 %附近;而对于密度较小、多孔性的填料和亲水性 VOC,则最佳湿度为 60 %或更多。

然而要保持填料的最佳湿度并不容易,因为有许多过程和因素影响填料的湿度^[10~12]。如表 2 所示,影响填料湿度变化的主要因素有:湿度未饱和的进气、生物氧化、与周围温度进行热交换等。其中当未饱和进气经过滤床时与填料充分接触从而吸收填料的水分,最终达到饱和;生物氧化作用是由于污染物氧化反应为放热反应,使废气和填料温度升高,一方面填料中的水分蒸发,另一方面废气的含水能力随温度升高而增高。

表 2 影响生物过滤器气体温度(ΔT)、焓(Δh)和湿度(Δmc)变化的因素

影响因素		ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Δh 总 ^a (kJ/m^3) ^c	Δh 蒸发 ^b (kJ/m^3) ^c	Δmc (g/m^3) ^d	反应时间 (d) ^e
湿度未饱和的进气	$T_{\text{干}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r\text{H} = 50\% \rightarrow 95\%$ ^f	- 5.8	0	6.7	2.7	3.5~7
	$r\text{H} = 95\% \rightarrow 100\%$ ^g	- 0.6	0	0.7	0.3	35~70
	$T_{\text{干}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r\text{H} = 50\% \rightarrow 95\%$ ^f	- 9.8	0	10.3	4.3	2.5~5
	$r\text{H} = 95\% \rightarrow 100\%$ ^g	- 0.8	0	1.0	0.4	20~40
生物氧化 20 $^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{in}} = 0.1\text{ g VOC}/\text{m}^3\text{h}$	0.7	2.8	1.6	0.7	15~30
	$C_{\text{in}} = 0.5\text{ g VOC}/\text{m}^3\text{h}$	3.2	14	9.3	3.8	3~6
	$C_{\text{in}} = 1.0\text{ g VOC}/\text{m}^3\text{h}$	6	28	17	7	1.5~3
环境热交换 i	$T_{\text{湿}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{湿}} = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$	± 1	4.0	2.6	± 1.1	10~20
	$T_{\text{湿}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{湿}} = 39\text{ }^{\circ}\text{C}$	± 1	8.9	6.8	± 2.9	3.5~7
介质降解		0.1~0.2	0.5~1	0.35~0.7	0.14~0.28	75

注: a—气体总的焓变; b—蒸发焓变; c—指在实际温度下湿气体的体积; d—气体所含水分的变化; e—在此期间由于滤料含水量变化 30L/ m^3 从而需要作出反应; f—绝热冷却同时湿度由 50 %增加到 95 %; g—预湿气体完全饱和; h—气体的最大热值 = 27.5MJ/kg; i—由于生物滤床与周围环境发生热交换而引起的气体冷凝或增湿; k—气体在进口处完全饱和引起的温度变化。

(3)温度 如处理 VOC 则生物过滤器中为异养微生物,如处理无机物则是化学自养微生物,这两种情况下,均是中温、高温菌占优势。一般地生物过滤器可在 25~35 $^{\circ}\text{C}$ 下运

行,很多研究表明 35℃是好氧微生物的最佳温度。但是温度的提高会降低 VOC 在水中的溶解以及在填料上的吸附,从而影响气相中 VOC 的去除。

(4)pH 同通常的好氧生物处理相同,生物过滤器的最佳 pH 是 7~8。由于在一些有机物的降解中会产生酸性物质,一是 H₂S 和含硫有机物导致 H₂SO₄ 的积累;二是 NH₃ 和含氮有机物导致 HNO₃ 的积累;三是氯代有机物导致的 HCl 积累,这些过程均会使生物过滤器的 pH 环境发生变化。一般地是采取在填料中添加石灰、大理石、贝壳增加缓冲能力,当然由于添加量总是有限的,这使得生物过滤器的寿命受到限制。此外,高有机负荷引起的不完全氧化也会导致乙酸等有机酸的生成,也影响 pH 值。

三、生物过滤法的应用范围

生物过滤法可去除空气中的异味、挥发性物质(VOCs)和有害物质。具体应用范围包括控制/去除城市污水处理设施中的臭味^[13~15]、化工过程中的生产废气、受污染土壤和地下水中的挥发性物质、室内空气中低浓度物质等。生物过滤法可以降解 C₄ - C₁₈ 的大多数挥发性和半挥发性的烷烃、烯烃和芳烃,这些物质一般具有可生物降解性和水溶性较大的特点。已被试验可用生物过滤法去除的物质包括:氨^[7]、一氧化碳、硫化氢^[5]、甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、2-乙基己醇、丙烷^[16]、异戊烷^[17]、己烷^[18]、丁醛、丙酮、甲基乙基酮^[19]、乙酸丁酯、乙酸酯、二乙胺、三乙胺^[20]、二甲基二硫化物、粪臭素、吡啶、甲硫醇、氯甲烷(一、二、三取代)^[21]、乙烯^[22]、三氯乙烯^[23,24]、四氯乙烯、氮氧化物、二甲硫、噻吩、苯、甲苯、二甲苯、乙苯^[25,26]、苯乙烯等。

Leson G 等曾经评估了生物过滤法处理炼油厂产生废气的经济性,并与先进的燃烧技术、活性炭吸附技术的成本进行比较,结果见表 3^[27]。一般来说,生物过滤法可与任一种废气处理技术相比,如焚烧、吸附、催化氧化、洗涤等。生物过滤的优势在于初期投资、操作和维护费用低,尤其在污染物浓度较低(小于 1000ppm)时十分有效。

表 3 炼油厂废气处理技术的经济性比较

控制技术	总投资 (千美元)	年折旧 (千美元/年)	年运行费 (千美元/年)	一年总费用 (千美元/年)
(1) 生物过滤				
去除 95 % VOC	7000 - 12000	1100 - 1900	1000 - 3000	2100 - 4900
去除 98 % 的苯	500 - 1150	80 - 185	40 - 120	120 - 305
去除 98 % 的臭味	250 - 420	40 - 70	40 - 85	80 - 155
(2) 先进的燃烧技术	800 - 1000	130 - 160	200	300 - 360
(3) 活性炭吸附(用蒸气再生)	840	134	135	270

注:假设设备寿命为 10a,年利率 10%,废气处理量为 40000m³/h,其中含 400ppmC 的 VOC(250ppmC 为脂肪烃类,150ppmC 为芳烃),苯含量为 25ppmC,臭味组成为:2ppmv H₂S,0.5ppmv 甲硫醇和 5ppmv 氨。

四、生物过滤法的发展与完善

传统的生物过滤器在运行中会碰到一些问题,如填料降解需要更新、酸化导致 pH 升高、负荷过高发生堵塞、废气湿度低使得填料干化等。针对这些问题,人们对生物过滤法

作了不少改进和发展,如多点进气、生物滴滤反应器^[10,21,25]、生物洗涤法^[28,29]、膜生物反应器^[30~32]等。

所谓多点进气就是沿生物过滤器高度方向分几个点进气,与传统的底部一点进气相比,这种方式进气更加均匀,可以避免或减缓生物过滤器下端容易堵塞、微生物沿生物过滤器高度分布不均等现象,使得填料的损耗较为均匀而延长使用寿命。

生物滴滤法和生物洗涤法实际上是与生物过滤法相并行的处理方法。与生物过滤器相比,生物滴滤反应器有以下优势:避免产生生物过滤器中的填料压实、短流及填料降解等现象;营养物和 pH 缓冲溶液可以方便地通过回流液体投加;微生物代谢产物也可以通过更换回流液体而去除;对于处理含卤化合物、硫化氢和氨等会产生酸/碱性代谢物的污染物,生物滴滤反应器更容易调整 pH 值,因此生物滴滤反应器比生物过滤器更能有效地处理上述这些污染物。生物洗涤法则是先用水洗涤废气,气体中的污染物转移到水中而得到净化,而转移到水中的污染物则按通常的生物法处理。这种形式适合于负荷较高、污染物水溶性较大的情况,过程的控制也更为方便。

膜生物反应器则是利用憎水性的多孔中空纤维膜将气体中的污染物溶解在液相中,而在液相中添加营养物、pH 缓冲盐等来控制生物过程。由于多孔纤维膜较高的透气性和比表面积,有利于气态污染物扩散在水中;但低水溶性的污染物则不易传输到液相从而影响去除效率。

五、结 语

生物过滤法处理挥发性有机物或臭味在欧洲和美国已得到广泛的应用,设备及工艺都较为成熟。而在我国,这方面的研究还不多,自有技术的应用就更少。但是化工厂、炼油厂、溶剂/油品储运、大规模畜禽养殖等场所挥发性有机物和臭味污染问题十分严重,随着重污染、中等污染问题的逐步解决以及经济的发展,这些虽不致人死命但影响面大而广的污染问题将被人们重视,生物过滤法将凭借其高效经济的优势在市场上大行其道。对于生物过滤法的研究与开发,我们应在吸收国外成果的基础上,注重设备的研究开发,包括过程参数自动控制系统、布水/布气系统、填料等,为实现生物过滤器产品的成套化、系列化、标准化奠定基础。

参 考 文 献

- [1] VanOsdell D W, Owen M K, Jaffe L B, et al., VOC Removal at Low Contaminant Concentration Using Granular Activated Carbon. Journal of the Air & Waste Management Association, 1996, 46:883~890
- [2] Jacoby W A, Blake D M, Fennell J A, et al., Heterogeneous Photocatalysis for Control of Volatile Organic Compounds in Indoor Air. Journal of the Air & Waste Management Association, 1996, 46:891~898
- [3] Pomeroy R. D. Deodorizing of Gas Streams by the Use of Microbial Growths. U. S. Patent 2793096, 1957
- [4] Leson G, Winer A M. Biofiltration: an Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions. Journal of the Air & Waste Management Association, 1991, 41(8):1045~1054
- [5] Rands M B, D E Cooper, et al., Compost Filters for H₂S Removal from Anaerobic Digestion and Rendering Exhausts. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1981, 53:185~189
- [6] Webster T S, Devinny J S, Torres E M, et al., Microbial Ecosystems in Compost and Granular Activated Carbon

- Biofilters. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 53(3):296~303
- [7] Togashi I, M Suzuki, et al., Removal of NH_3 by a Peat Biofilter Without and with Nitrifier, *Journal of Fermentation Technology*, 1986, 64(5):425~432
- [8] Chou M - S, Cheng, W - H., Screen of Biofiltering Material for VOC Treatment, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1997, 47:674~681
- [9] Swanson WJ, Loehr R C., Biofiltration: Fundamentals, Design and Operations Principles, and Applications of Biological APC Technology, *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(6):538~546
- [10] Auria R, Aycaguer A C, Devinny J S., Influence of Water Content on Degradation Rates for Ethanol in Biofiltration. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, 48:65~70
- [11] Lith C V, Leson G, Michelsen R., Evaluating Design Options for Biofilters. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1997, 47:37~48
- [12] Gostomski P A, Sisson J B, Cherry R S., Water Content Dynamics in Biofiltration: the Role of Humidity and Microbial Heat Generation. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1997, 47:936~944
- [13] Ando S., Odor Control of Wastewater Treatment Plants, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1980, 52(5):906~913
- [14] Lang Mark E, Ronald A Jager, Odor Control for Municipal Sludge Composting, *Biocycle*, 1992, 33(8):76~80, 82~85
- [15] Clark C Richard, Wnorowski Aleksandra U., Biofilters for Sewer Pump Station Vents: Influence of Matrix Formulations on the Capacity and Efficiency of Odorant Removal by an Experimental Biofilter, *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, A J Dragt, J van Ham, eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1992, 183~186
- [16] Ebinger M H, H L Bohn, R W Puls, Propane Removal from Propane - Air Mixtures by Soil Beds, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1987, 37(12):1486~1489
- [17] Zhao Wang, Govind R., Biofiltration of Isopentane in Peat and Compost Packed Beds, *AIChE Journal: Environmental and Energy Engineering*, 1997, 43(5):1348~1356
- [18] Morgenroth E, Schroeder E D, Chang D P Y, et al., Nutrient Limitation in a Compost Biofilter Degrading Hexane, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1996, 46:300~308
- [19] Chou M - S, Huang J - J., Treatment of Methylethylketone in Air Stream by Biotrickling Filters, *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(6):569~576
- [20] Tang Hsiu - Mu, Hwang Shyh - Jye, Huwang Sz - Chwun, Waste Gas Treatment in Biofilters, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1996, 46:349~354
- [21] Hartmans S, T Tramper, Dichloromethane Removal from Waste Gases with a Trickle - Bed Bioreactor, *Bioprocess Engineering*, 1991, 6(3):83~92
- [22] De Heyder B, E Smet et al., Biotechnological Removal of Ethene from Waste gases, *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, A J Dragt, J van Ham, eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1992, 309~313
- [23] Nelson MJ, S O Montgomery, et al., Pritchard. Biodegradation of Trichloroethylene and Involvement of an Aromatic Biodegradative Pathway, *Journal of Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53(5):949~954
- [24] Uchiyama Hiroo, Kazuhito Oguri, et al. Trichloroethylene Degradation by Immobilized Resting Cells of *Methylocystis* sp. M in a Gas - solid bioreactor, *Biotechnology Letters*, 1992, 14(7):619~622
- [25] Sorial G A, Smith F L, Suidan M T, Pandit A, et al., Evaluation of Trickle Bed Air Biofilter Performance for BTEX Removal, *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(6):530~537
- [26] Nguyen H D, Sato C, Wu J. et al., Modeling Biofiltration of Gas Streams Containing TEX Components, *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(6):615~621
- [27] Leson G, Smith B J. Petroleum Environmental Research Forum Study on Biofilters for Control of Volatile Hydrocar-

- bons, Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(6):556~562
- [28] Kok H J G., Bioscrubbing of Air Contaminated with High Concentrations of Hydrocarbons, Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies, A J Dragt, J Van Ham, eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1992, 77~82
- [29] Hansen G Niels, Kim Rindel, Recent Experience with Biological Scrubbers For Air Pollution Control in Denmark, Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies, A J Dragt, J van Ham, eds. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1992, 143~154
- [30] Hartmans S, Leenen E J T M, Voskuilen G T H., Membrane Bioreactor with Porous Hydrophobic Membranes for Waste Gas Treatment, Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Polices, A J Dragt, J van Ham, eds., Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, The Netherlands, 1992, 103~106
- [31] Parvatiyar M G, Govind R, Bishop D F., Biodegradation of Toluene in a Membrane Biofilter, Journal of Membrane Science, 1996, 119:17~24
- [32] Ergas S J, McGrath M S., Membrane Bioreactor for Control of Volatile Organic Compound Emissions, Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(6):593~598

TREATMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND ODOUR BY BIOFITRATION

Zhang Pengyi Yu Gang Jiang Zhangpeng

(Environment Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratoy,

Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT

Biofiltration is an innovative method for control of air pollution, which degrade and/or transform volatile organic compounds and odorous gas including hydrogen sulfide and ammonia. This paper mainly introduced the basic principle of biofiltration to treat waste gas, and the influences of operation parameters such as filter media, moisture, pH and temperature on the biofiltration performance were discussed. Application and improvement of biofiltration were also reviewed.

Key words: biofiltration; waste gas treatment; volatile organic compounds; odor