

羌 宁,顾国维,季学李.生物滴滤器中水分对憎水性气态污染物净化性能的影响[J].环境科学学报,2005,25(6):738-742

QIANG Ning, GU Guowei, JI Xueli. Influence of water content on the removal of gaseous hydrophobic pollutants from biotrickling filter [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(6): 738 - 742

生物滴滤器中水分对憎水性气态污染物净化性能的影响

羌 宁*,顾国维,季学李

同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092

收稿日期:2004-08-30 修回日期:2005-03-28 录用日期:2005-04-09

摘要:通过改变稳定工况下的液气比和测定风干过程中滴滤床净化和阻力性能变化,研究了水分对气体生物滴滤器(BTF)净化甲苯性能的影响。结果表明,生物滴滤器净化憎水性挥发性有机物的性能受滤床水分影响较大。与通常气液吸收过程不同,憎水性气体挥发性有机物的生物滴滤过程存在达到最佳净化效果的液气比。风干过程实验表明,滴滤器中水分含量太高,会影响憎水性污染物和氧气等在气相与生物相之间的传质过程;但水分太低也会影响滴滤器内生物相的活性。对生物滴滤器净化憎水性挥发性有机物而言,存在最适滤床水分,可通过监测设备压降来控制滴滤塔内水分。

关键词:气体生物滴滤器;甲苯;憎水性 VOCs

文章编号:0253-2468(2005)06-0738-05 中图分类号:X701 文献标识码:A

Influence of water content on the removal of gaseous hydrophobic pollutants from biotrickling filter

QIANG Ning*, GU Guowei, JI Xueli

School of Environmental Science & Engineering, State Key Laboratory of pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China.

Received 03 August 2004; received in revised form 28 March 2005; accepted 9 April 2005

Abstract: The effects of water content on the removal of gaseous toluene from biotrickling filter (BTF) was studied by observing the performance of BTF at different liquid/gas ratios during filter air-drying process. The results showed that water content in biotrickling filter had significant effects on the removal of toluene from a waste gas stream. Unlike traditional scrubbing processes, there exists an optimal liquid/gas ratio for biotrickling filtration of the hydrophobic VOCs. During BTF air-drying process, the performance of the BTF showed a gradual improvement to reach an optimal value, and then gradually dropped. When the water content was relatively high, it could implied that high water content would reduce the mass transfer rate of both hydrophobic pollutant and O₂ between the gas phase and biofilm on the packing, while low water content will result in the vitality detriment of the biofilm. There existed an optimal water content value in the biotrickling filter for the abatement of the hydrophobic VOCs. These results suggested that the pressure drop could be used as an indicator to control the water content within BTF.

Keywords: Gaseous biotrickling filter; Toluene; Hydrophobic VOCs

近 10 年来,生物滴滤法(BTF)净化气态 VOCs 的研究已成为大气污染控制技术领域的研究热点之一^[1~6]。与传统填料塔吸收操作一样,循环液的液气比是生物滴滤器操作中一个重要的运行参数,其大小将影响净化效果和运行过程循环液提升动力的费用。传统的吸收过程中,通常液气比较大时,吸收效果较好。对于生物滴滤器而言,Kirchner 等学者^[7]在净化水溶性较好的丙醛时发现,在 1.11 ~ 20.4

$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 的喷淋量范围内净化效率随喷淋量的增加而变好;孙佩石、黄若华等学者^[8,9]净化水溶性较差的甲苯气体时,在其实验的淋水量范围内(5 ~ 37.4 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)观察到的结果则是净化效率随淋水量的增加而下降;Zhu^[10]等在淋水量低于 0.36 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 区间内净化憎水性乙酸乙酯气体时得到的结果是净化效率随喷淋量的增加而上升。以上研究工作都是通过改变运行过程的液气比来进行

基金项目:国家自然科学基金(No. 56978022)

作者简介:羌 宁(1965—),男,副教授(博士),E-mail: apce999@mail.tongji.edu.cn; * 通讯作者(责任作者)

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 56978022)

Biography: QIANG Ning (1965—), male, associate professor, Ph. D., E-mail: apce999@mail.tongji.edu.cn; * Corresponding author

的,但由于实验条件和实验对象性质的不同,对于生物滴滤净化器中水分对憎水性气态污染物净化的影响还未形成系统全面的结论.本研究通过BTF净化甲苯废气的连续动态实验装置,进行了不同液气比条件下滴滤器风干过程的净化效率、二氧化碳生成量和系统压降等性能参数变化的实验研究,从两个角度对生物滴滤器中水分对憎水性气态污染物净化性能的影响进行了较为系统、全面的分析.

1 实验材料与方法(Materials and methods)

实验流程如图1所示,气液接触采用并流方式.实验用污染气源采用动态法配制,即向甲苯容器中鼓气产生高浓度甲苯气体,然后再用清洁空气混合稀释成所需浓度的气体,经过缓冲调节器及流量计计量后进入BTF塔内.混合气体流量和污染物浓度通过调节阀控制.

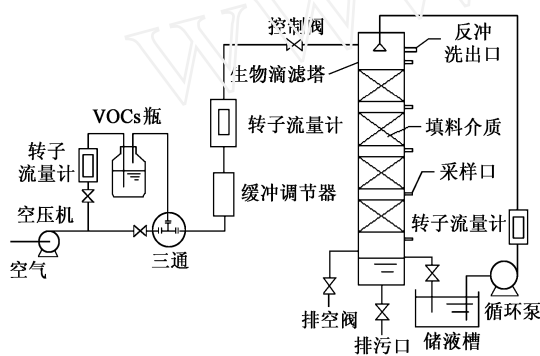


图1 实验装置流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

实验所用的生物滴滤反应器由内径100 mm、总高为1.6 m的不锈钢塔构成.塔内载体介质分4层布置,每层介质高度250 mm.每层塔段均设有气样取样孔.实验过程中,循环液通过蠕动泵从循环槽提升至BTF顶部向下淋洒到挂膜载体上,并且下渗,最后由塔底排至循环槽.整个实验装置置于一恒温柜内,温度控制在27~30℃.实验采用ACOF(Activated Carbon on Fiber)为BTF的挂膜介质.ACOF系经特殊表面处理的大孔网状结构材料,表面附有一定量的活性炭,比表面积大于700 m²·m⁻³.实验所用微生物菌种系城市污水处理厂污泥经以甲苯为唯一碳源驯化而得.气态甲苯的分析测试通过HP4890气相色谱仪进行.采用hp5毛细柱为分离柱,氢火焰离子化检测器(FID)检测,采用1 mL气密型进样针采集1 mL气体直接进样.CO₂的测定采用芬兰Vaisala公司的GMD20D CO₂测定仪进行.设备压差

通过U型压力计测定.实验研究包括改变稳定工况下的液气比观察净化性能的变化和研究滴滤床干化过程的净化性能变化2部分.

2 实验结果(Results)

研究第一阶段以气体表观气速216 m·h⁻¹、浓度为300 mg·m⁻³的甲苯净化情况为例考察了不同循环液液气比下的净化效率.试验时环境相对湿度为30%~60%.实验结果如图2所示.

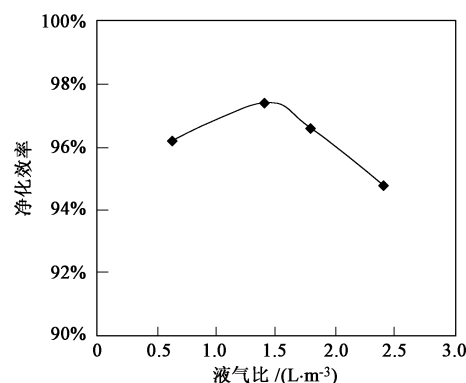


图2 循环液液气比对降解性能影响

Fig.2 Effects of Liquid/Gas ratio on the Removal efficiency

第二阶段考察了停止喷淋后全塔性能的变化,目的是考察塔内挂膜介质在因风干而导致塔内水分不断减少情况下的净化效率、压降等性能参数的相应变化情况.在相同的表观气速下,设备的压降主要取决于床层的结构和空隙率.在床层结构基本相同的情况下,挂膜介质的持水量大表示相应的生物膜外水膜厚度也大,床层的空隙率就小,床层的压降也大,因此,可近似用压降变化来表示挂膜介质的水膜厚度的变化.

运行工况为:表观气速145 m·h⁻¹,入口甲苯浓度560 mg·m⁻³,风干过程开始前的操作液气比为2.5 L·m⁻³.全塔净化效率、压降和CO₂产量(用气体通过净化器前后CO₂的浓度增量表示,mg·m⁻³)随风干时间的变化如图3所示.各塔段的净化效率随风干时间的变化趋势见图4.入口第一塔段的效率、压降、CO₂产量等性能参数与风干时间的关系见图5.

3 分析与讨论(Analysis and discussion)

3.1 液气比对净化性能的影响

从图2可见,在本实验操作条件下,随液气比的增大,宏观降解净化效率有一个先升后降的趋势.从

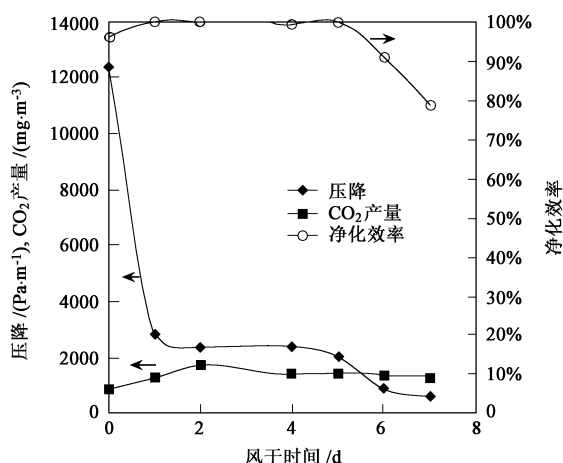


图3 全塔性能随风干时间的变化

Fig. 3 Performance trends during the air drying process

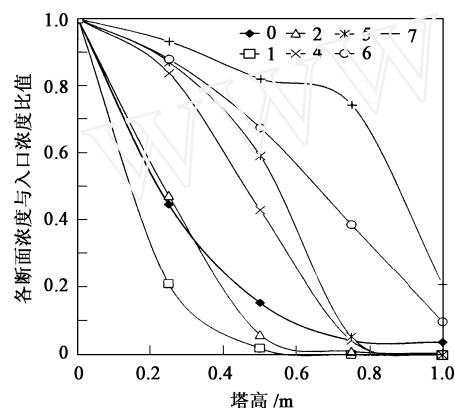


图4 各塔段净化效果随风干时间变化趋势图(0表示停水时刻, 1表示1d后, 2表示2d后, ……其余类推)

Fig. 4 The trends of the concentration profile during the air drying periods (0 stand for the day of water spraying stopped, 1 stand for 1 day after water spraying stopped, and so on)

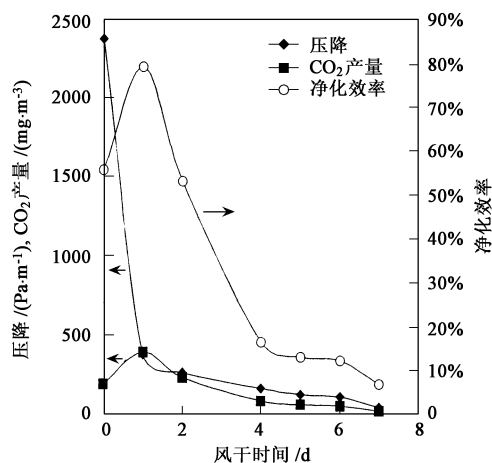


图5 入口第一塔段风干过程的性能变化情况

Fig. 5 Performance Changes of the first BTF stage during the air drying process

净化效果上看,在液气比 $1.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ (喷淋量 $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 时的净化效率最高. 在小于该值的区间内,净化效率随液气比的增大而增大;在大于该值的区间内,净化效率则随液气比的增大而减小. 孙佩石、黄若华等^[8,9] 净化甲苯气体时,由于其实验的淋水量较大 ($5 \sim 37.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$),观察到的结果是,净化效率随淋水量的增加而下降. 而 Zhu 等^[10] 在淋水量很小的情况下 (低于 $0.36 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 观察到,生物滴滤器净化憎水性乙酸乙酯气体时净化效果随喷淋量的增加而变好. 综合而言,对于净化憎水性污染物的气体生物滴滤器而言,存在最佳的液气比.

3.2 风干过程生物滴滤塔性能变化分析

从图3可见,在停止液体循环喷淋后的一段时间内,装置压降由于介质内水分的减少而迅速下降,但净化效率却上升了,且进、出口气体中 CO_2 浓度差值也提高了. 这从另一角度说明,介质内持水量减少后,生物膜外表面上水膜的变薄或消失降低了水膜阻力,提高了气相中甲苯和氧气向生物相的传质速率,进而提高了生物膜内的生物质氧化降解速率和总体净化效果. CO_2 产量的提高还说明,总体净化效果的提高是由生物降解引起的,而不是由物理吸附作用造成的. Zhu^[11] 进行的生物滴滤器处理含酯类气体研究中也发现,净化装置性能可通过适当降低介质含水量而提高.

由于风干实验时环境空气湿度基本上在 85 % 以上,因此,无循环喷淋运行 5d 后全塔总净化效率仍未下降,但各塔段在这 5d 中的降解情况还是有较大变化的. 从图4中可以看出,风干初期,全塔净化降解过程主要发生在塔的入口段. 从停止循环供水时刻的净化效率与 1d 后的净化效率对比情况可以看出,此阶段塔内的净化过程主要在前两段中进行. 随着风干时间的加长,净化降解的发生地点开始向塔的纵深方向转移,到第 7d 时,全塔的降解过程已主要是通过最后一节塔段来进行.

图5较图4更完整地展示了滴滤器性能随风干时间变化的全过程. 在风干初始阶段,水膜传质阻力减小,净化效果提高. 随风干过程的进行,挂膜介质压降进一步减小,局部开始出现胞外物质的失水干燥,引起生物活性的下降,从而使该段净化效率下降. 随着风干程度的加剧,生物膜开始失水,生物活性进一步下降,直至塔段效率降至零. 第一段 CO_2 的产量表现出与降解效率相同的趋势,这也表明效率的上升是由于生物降解引起的.

由以上风干过程实验结果也可看出,气体生物滴滤器净化憎水性污染物时,塔内部的水分含量存在一个最佳值.图5还表明,在该实验系统条件下,如通过控制淋水量使得床层压降在 $500\text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右时,可达到较好的传质净化效果.

3.3 水分对气体生物滴滤器性能的影响

水分对气体生物滴滤器性能的影响体现在两个方面.一方面,气体生物滴滤器存在一个最小操作液气比,以保持微生物适宜的生长湿度.该液气比主要取决于滴滤器生物载体材料的结构、循环液的分布方式、气体的入口流量、相对湿度、温度和环境状态.另一方面,液气比大小还会对气体生物降解过程中的传质产生影响.通常情况下,对于物理或化学吸收而言,液气比大有利于吸收过程.但在气体生物滴滤净化过程中,情况比较复杂.一方面,由于生物反应器内生物膜在胞外存在由多糖和蛋白质构成的粘性物质,持水性能好,同时氧化代谢过程中产生水,因此,在循环液的液气比能使入口空气饱和的前提下,生物膜总是能保持润湿的状态.P. Schunduve^[12]也报道了该现象,与本研究观察到的基本一致.但在另一方面,在生物滴滤器内,微生物胞外物质的外表面不一定完全覆盖一层水膜,且如果存在覆盖水膜的话,其厚度也是变化的.由于整个净化过程是由污染物从气相到液相的溶解、生物膜表面上液膜内的扩散传递及生物膜表面的吸收、吸附和降解等步骤构成,对于亲水性污染物的生物净化,增加液体塔藏量有利于污染物从气相向液相的传递,从而达到表观上很好的气体净化效果;但对憎水性有机气体净化而言,如果生物膜表面上存在很厚的液膜,则会增加气相向生物膜表面的传质阻力,影响气相向液相传质速率.同时,水膜的存在或加厚对于氧气从气相向生物相的传递也不利.

滴滤器中生物膜中的液层分布和传质情况示意如图6所示.在图6中的A、B两种情况下,污染物和氧气必须通过液膜或液滴层才能接触到生物膜;在C情况下,污染物和氧气可以直接接触到生物膜,此时液膜基本上不构成传质阻力.因此,理想的状态是使生物膜表面湿润但无积水或覆盖水膜,这种情况下的传质阻力最小.

以上分析表明,从传质的角度出发,水膜的存在或水膜厚度的增大对于待处理的憎水基质和氧气从气相向生物相的传递是不利的.由于液气比的增大在生物膜的表面形成或加大水膜的厚度,因此,在

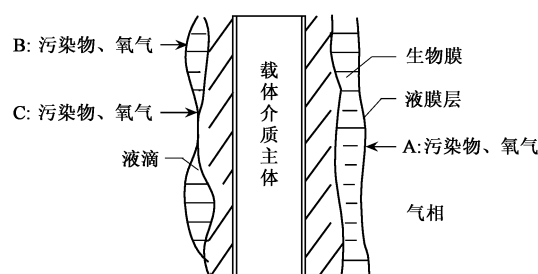


图6 生物膜液层分布示意图

Fig. 6 Schematic map of the different liquid form over the biofilm

气体生物滴滤净化装置中,在能保证反应器内饱和湿度和一定的润湿面积的液气比值以上再提高液气比的话往往会造成传质阻力的加大而影响宏观净化效果.因此,国外的一些研究者如 Diks 与 Ottengraf 等^[13,14]在建立动力学模型时提出的“只有表面存在一层水膜的生物膜才具有降解作用且水膜覆盖面越多生物净化效果越好”的假设只在一定的条件下才是正确的,在建立模型时还应考虑生物表面流动水膜厚度所造成的传质阻力的差异.

此外,在实际运行中设置 BTF 喷淋量时不应照搬化工填料塔吸收过程中的最小喷淋密度的计算方法(考虑让所有的介质表面上形成液膜),而是应根据处理气体入口的湿焓及出口的饱和湿焓差来考虑液气比.通过监测塔段压力差来控制淋水量是比较可行的控制液气比方式.实际运行 BTF 时,可通过间歇式喷淋方式控制滤床水分在最佳范围内,具体的操作参数需根据实际情况试验确定.

4 结论 (Conclusions)

1) 改变供液液气比实验的结果表明,与传统的氣體吸收过程不同,憎水性污染物的气体生物滴滤器净化效率并非随液气比的加大而不断提高,而是存在一个最佳的液气比.对于本实验系统而言,最佳的液气比为 $1.5\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$.

2) 在停止喷淋的风干试验过程中,生物滴滤器的转化净化性能呈现出先逐渐提高然后下降的趋势,表明对于憎水性污染物的净化而言,气体生物滴滤存在最佳水分量.控制生物滴滤器内的水分量可有效地从传质和生物转化两方面提高憎水性 VOCs 的净化效率.

参考文献 (References):

- [1] Devlinny J S, Deshusses M A, Webster T A. Biofiltration for Air Pollution Control [M]. Boca Raton, FL: Lewis Publisher, 1999:

- 211—240
- [2] Joanna E B, Simon A P, Richard M S. Developments in Odour Control and Waste Gas Treatment Biotechnology: a Review [J]. *Biotechnology Advance*, 2001, (19): 35—63
- [3] Kennes C, Veiga M C. Bioreactors for Waste Gas Treatment [M]. Dordrecht the Netherland: Kluwer Academic Publisher, 2001: 1—320
- [4] Edward D S. Trends in Application of Gas-Phase Bioreactors [J]. *Environmental Science & Bio/Technology*, 2002, 1: 65—74
- [5] Yang C P, Suidan M T, Zhu X Q, *et al.* Removal of a Volatile Organic Compound in a Hybrid Rotating Drum Biofilter [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130 (3): 282—291
- [6] Choi D S, Devanny J S, Deshusses M A. Behavior of Field-Scale Biotrickling Filter under Nonsteady State Conditions [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130 (3): 322—328
- [7] Kirchner K, Gossen C A, Rehm H J. Purification of Exhaust Air Containing Organic Pollutants in a Trickle-bed Bioreactor [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1991, 35: 396—400
- [8] Sun P S, Yang X W, Huang R H, *et al.* An Approach to Purification of Waste Gas Containing Organic Compounds Using Biological Trickling Filter [J]. *China Environmental Science*, 1996, 16(2): 92—95 (in Chinese)
- [9] Huang R H, Sun P S, Yang H Y, *et al.* Study on the Purification of Waste Gases Containing Toluene by Using a Biofilter [J]. *China J Environ Sci*, 1996, 17(3): 8—10 (in Chinese)
- [10] Zhu X Q, Suidan M T, Cristina A, *et al.* The Influence of liquid flow rates on VOC Removal in Trickle-Bed Biofilter [A]. *Air & Waste Management Association's 92nd annual meeting & exhibition*, St. Louis [C], Missouri, 1999
- [11] Zhu X Q, Cristina A, Suidan M T, *et al.* The Effect of Liquid Phase on VOC Removal in Trickle-bed Biofilters [J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38(3): 315—322
- [12] Schundue P, Sara M, Friedl A. Influence of Physiologically Relevant Parameters on Biomass Formation in a Trickle-Bed Bioreaction Used for Waste Gas Cleaning [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1996, 45: 286—292
- [13] Diks R M M, Ottengraf S P P, Vrijland S. The Existence of a Biological Equilibrium in a Trickling Filter for Waste Gas Purification [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, 44: 1279—1287
- [14] Ottengraf S P P, Oever V D. Kinetics of Organic Compound Removal from Waste Gases with a Biological Filter [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1983, 25: 3089—3102

中文参考文献:

- [8] 孙佩石, 杨显万, 黄若华, 等. 生物膜填料塔净化有机废气研究 [J]. *中国环境科学*, 1996, 16(2): 92—95
- [9] 黄若华, 孙佩石, 杨海燕, 等. 甲苯废气的生物膜法净化处理研究 [J]. *环境科学*, 1996, 17(3): 8—10

《环境科学学报》创刊 25 周年纪念光盘征订启事

为庆祝本刊创刊 25 周年,本刊编辑部已与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,限量出版《环境科学学报》创刊 25 周年纪念光盘.该光盘将全文收录《环境科学学报》自 1981 年(创刊)至 2004 年共 24 卷所发表的全部论文,具有按“年、期、篇名、关键词、作者、作者单位”进行全文检索的功能.该光盘的出版将为我国环境科学与工程领域广大读者随时查阅《环境科学学报》过刊论文带来极大便利.该光盘计划出版 500 套,预计 2005 年 5 月面世,零售价 240 元/套(含邮寄费,本刊作者可享受 8 折优惠,需提供证明文件).欢迎垂询.有意订购者请发 E-mail 向本刊编辑部索取《环境科学学报创刊 25 周年纪念光盘定购单》.

联系人:《环境科学学报》编辑部 卜庆杰

E-mail: hjkxxb@mail.rcees.ac.cn