生物过滤塔降解挥发性有机物动力学模型

李国文¹,马广大²,胡洪营¹,郝吉明¹

(1. 清华大学 环境工程系,北京 100084; 2. 西安建筑科技大学,陕西 西安 710054)

摘要:提出了挥发性有机物(VOCs)生物降解新机理——吸附传递生物降解机理,建立了模型动力学方程,选择活性炭为滤料,以甲苯为 VOCs 代表,求取模型参数,获得了 VOCs 生物降解经验方程,并验证了模型的正确性。 关键词:生物过滤塔;挥发性有机废气;模型;甲苯;活性炭 中图分类号:X172 文献标识码:A 文章编号:1001-6929(2000)06-0012-04

Dynamic Model on Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Biofiltration

L I Guo-wen¹, MA Guang-da², HU Hong-ying¹, HAO Ji-ming¹ (1. Dept. of Environ. Sci. & Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084, China; 2. Dept. of Environ. Eng., Xi 'an Univ. of Arch. & Tech., Xi 'an 710054, China)

Abstract : Based on the analysis of the characteristic and environment parameter of volatile organic compounds (VOCs) ,this study ,selecting column activated carbon as the filter of reactor and taking toluene as representative of VOCs ,advanced a new biodegradation theory : adsorption- transmittance and biodegradation mechanism ,set up a dynamic model ,solved the model equation ,got parameters and founded experimental model ,and finally validated the model.

Key words: biofiltration reactor; VOCs; dynamic model; toluene; column activated carbon

挥发性有机化合物(VOCs)是仅次于颗粒污染物的又一大类大气污染物,该类化合物污染严重,危害极大,难以控制。为此,寻求合理的治理途径和控制方案已成为世界各国亟待解决的热点课题。生物过滤法降解 VOCs 废气是近年发展起来的新型的空气污染控制技术^[11],这项技术虽已在德国、荷兰得到规模化应用,但在降解机理及降解模型方面研究较少,笔者在试验研究的基础上,建立了 VOCs 生物降解新机理——吸附传递生物降解机理,并选择活性炭为滤料,以甲苯为 VOCs 代表,验证了模型的正确性,为该技术的推广应用提供理论基础。

1 生物过滤塔降解 VOCs 机理

生物过滤塔降解 VOCs 工艺流程及降解模型见 图 1,2。

收稿日期:1999 - 11 - 05

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(98C07) 作者简介:李国文(1968 -),男,陕西榆林人,在读博士后.



图 1 工艺流程 Fig. 1 Biofilter schematic

VOCs 原气采用动态法配制完毕后,从过滤塔顶部与营养液同相进入滤塔,经滤料微生物降解后, 由滤塔底部排出,营养液为间断加入。

Ottengraf, Van Den Oever 及 Hodge 等基于双膜 理论分别于 1983, 1991, 1993 年提出了生物过滤塔 降解 VOCs 的数学模型^[2]。笔者认为,在过滤塔内, 水只是滞留在生物膜表面和内层中,用于生物生长



图 2 过滤塔生物降解模型 Fig. 2 VOCs biodegradation model

和自身代谢,而非 VOCs 溶剂,没有形成贯穿于整个 滤料层的连续流动相,滤料中的水、含水微生物膜及 含生物膜的滤料介质可视为单一相,称之为液/固 相。因此,在建立模型过程中,滤塔的相构成视为两 相,即含有 VOCs 的气相主体和由水、含水微生物膜 及含生物膜的滤料介质组成的液/固相。VOCs通 过扩散效应、平流效应以及气相、液/固相的传递而 被吸附到液/固相中,传递到液/固相中的 VOCs 通 过微生物降解生成 CO₂, H₂O 和生物机体,生成的 CO2 再通过液/固相与气相主体之间的传递,进入气 相主体,并通过气相主体外排,从而完成了 VOCs 降 解过程^[3]。

2 生物过滤塔降解 VOCs 数学模型

根据前节分析, VOCs 在生物过滤塔中的降解 可视为传质和生化反应的联合过程,因此,只要建立 起气相主体在滤料介质中的传质模型和生物降解模 型,即可建立其降解的整体模型。该模型将生物滤 塔的传质和生物降解过程作为两相处理,即气相主 体和液/固相,有效地分离了 VOCs 在滤塔中的吸附 效应和生物降解效应。在滤塔启动阶段(干态),滤 料的吸附效应应起主要作用,吸附饱和并接种微生 物后、生物降解则起主导作用。

当气相主体通过过滤塔时,VOCs 受到扩散、对 流、吸附、降解等多种因素的影响,因此,在模型推导 中作出以下简化,即: 无大规模湍流、短路流现象 发生: 滤料组成是均一的(如空隙率、含水率以及 水/生物膜层厚度); 生物量的分布及密度是均一 的; 吸附过程是可逆的; 吸附质在液/固相中的 对流扩散可忽略; 气相中生物量为 0; VOCs 降 解过程中 O_2 是过量的,降解最终产物为 CO_2 和 H₂O_o

计量式为:

$$VOCs + O_2 - \frac{微 \pm \%}{CO_2 + H_2O}$$

针对甲苯:

$$C_7 H_8 + 9O_2 = 7CO_2 + 4 H_2O_3$$

2.1 生物降解模型

在生化反应过程中,VOCs的量总是不断减小 的,而产物 CO2 和 H2O 的量却是不断增加的,反应 中 VOCs 的减少、CO₂ 的增长可通过反应速率方程 和反应级数来表征。VOCs 生物降解方程为:

$$r_{ads} = \frac{\mathrm{d} C_{ads}}{\mathrm{d} t} = -b C_{ads}^n [\mathrm{O}_2]^n$$
 (1)

$$r_{\rm CO_2} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{CO_2}]_{\rm ads}}{\mathrm{d}\,t} = -R_{\rm C}\frac{\mathrm{d}\,C_{\rm ads}}{\mathrm{d}\,t} = R_{\rm C}\,b\,\,C_{\rm ads}^n[\mathrm{O_2}]^n$$

$$R_{\rm C} = -\frac{r_{\rm CO_2}}{r_{\rm ads}} \tag{3}$$

气相主体中 O2 的浓度视为衡定 ,因此 ,可将式 (1)(2)改写为:

$$r_{\text{ads}} = \frac{\text{d} C_{\text{ads}}}{\text{d} t} = -bC_{\text{ads}}^n$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{\text{d} [CO_2]_{\text{ads}}}{\text{d} t} = -R_C \frac{\text{d} C_{\text{ads}}}{\text{d} t} = R_C bC_{\text{ads}}^n$$

式中: rads ——VOCs 降解速率;

Cads ——液/固相中污染物浓度,mg/m³;

rco. ——CO2 生成速率;

n ——反应级数;

 $[O_2]$ ——O₂ 浓度 ,mg/ m³;

- *b*——生物降解速率常数:
- $R_{\rm C}$ ——CO₂ 生成量与所降解的 VOCs 量之 比,即 mg(CO₂)/mg(VOCs),对甲苯 而言: $R_{\rm C} = 3.348$ 。

滤塔液/固相中 VOCs 和 CO2 物料衡算方程分 别为:

平衡时液/固相(VOCs 和 CO_2)传递量 = 累积 量+反应生成量

对于 VOCs:

$$\frac{\partial C_{ads}}{\partial t} = K(C_{ads}^* - C_{ads}) - bC_{ads}^n \qquad (4)$$

对于 CO₂:

$$\frac{\partial [CO_2]_{ads}}{\partial t} = K_C([CO_2]^* - [CO_2]_{ads}) + R_C b C_{ads}^n$$

(5)

式中:[CO₂]^{*}——与气相主体 CO₂ 浓度相平衡的



- *K*_C ——CO₂ 传递系数,h⁻¹。
- 2.2 传递模型

VOCs和 CO2的传递模型见图 3。VOCs和 CO2 传递的基本过程是主体流入、扩散流入以及相 际传递,相际传递量最终被微生物利用,模型选取主 体流动方向上一微元,其高度为 Z,面积 S,空隙 率 ,间隙速度 V,滤塔有效高度 L,进出口 VOCs 浓度分别为 Ci 和 Co.对微元作物料衡算:



图 3 VOCs 和 CO₂ 传递微元分析 Fig. 3 Microanalysis of Transfer of VOCs and CO₂

流进 - 流出 = 累积 + 相际传递 主体流入 $= C_z S$

> ZZ

 ∂z

流进:

流出:

扩散流入 = -
$$\begin{bmatrix} DS & \frac{\partial C}{\partial Z} \\ \pm \dot{L} & T \\ \pm \dot{L} & T \\ \hline & T \\ & T$$

相间: 传递量 = $K(C_{ads}^* - C_{ads})S Z(1 -)$ 由此得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\left[\left(\begin{array}{c} \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z^{+} Z} - \left(\begin{array}{c} \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z} \right]}{Z} - \frac{1}{Z} \right]}{Z} - \frac{1}{Z} - \frac{1}{$$

- 式中:C——气相主体中污染物浓度.mg/m³:
 - Z——气相主体在滤塔中轴向贯穿距离.m;
 - D——气相主体中轴向扩散系数 m^2/h ;
 - t ——时间.h:
 - *V* ——轴向间隙气流速度 .m/h:

式(6)即为生物过滤塔中污染物降解和 CO₂ 生 成的传递模型,方程右边的前两项为扩散和对流项, 第三项代表污染物和 CO2 在气相主体和液/固相之 间的传递,传递速率取决于与气相主体相平衡的液/ 固相浓度 C_{ads}^* 与液/固相中污染物的浓度 C_{ads} 之差. 平衡浓度取决于气相和液/固相间的分配系数 K_h, 它与亨利常数类似,所不同的是 Kh 表示污染物在 液/固相中的平衡浓度与其在气相中的浓度之比值。 2.3 生物过滤塔降解 VOCs 动力学模型

根据 VOCs 降解机理和生物降解与传递模型.

得出 VOCs 降解和 CO2 生成动力学完整模型。

2.3.1 VOCs 降解模型

联解式(4)和式(6)得

污染物在气相和液/固相中的质量分配系数为:

$$K_{\rm m} = \frac{\underline{52x} \underline{5x} \underline{5$$

将式(8)代入式(7)得过滤塔 VOCs 降解模型为:

$$(1 + K_{\rm m}) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - V \frac{\partial C}{\partial Z} - b K_{\rm m} K_{\rm h}^{n-1} C^n$$

(9)

(8)

当生物过滤塔运行达到稳定且扩散可以忽略不 计时,则可得到生物过滤塔降解 VOCs 简化模型。 由式(9)得:

$$V \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}Z} + b K_{\mathrm{m}} K_{\mathrm{h}}^{n-1} C^{n} = 0$$

(6)

14

ſ

在 Z = 0 ~ Z, C = C_i ~ C 内积分得:

$$\frac{C^{1-n}}{1-n} - \frac{C_{i}^{1-n}}{1-n} = -\frac{bK_{m}K_{h}^{n-1}Z}{V}$$
(n 1 n 0) (10)

$$\ln C - \ln C_{i} = -\frac{bK_{m}Z}{V} \qquad (n = 1) \quad (11)$$

$$C - C_{i} = -\frac{bK_{m}}{VK_{h}}Z = -\frac{b}{V}\left(\frac{1}{V}\right)Z$$

$$(n = 0) \qquad (12)$$

2.3.2 CO2 生成模型

同样可得出 CO2 生成模型:

$$(1 + K_{\rm mC}) \frac{\partial [\rm CO_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 / \rm CO_2]}{\partial Z^2} - V \frac{\partial / \rm CO_2]}{\partial Z} + R_{\rm C} b K_{\rm mC} K_{\rm hC}^{-1} C_{\rm ads}^n$$
(13)

当生物过滤塔运行达到稳定且扩散可以忽略不 计时,则可得到生物过滤塔降解 CO₂ 生成速率的简 化模型。将式(10)(11)(12)代入式(13)并积分得:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CO}_2]}{\mathrm{d}Z} = \frac{R_{\mathrm{C}} b K_{\mathrm{m}} K_h^{n-1}}{V} C^n \qquad (14)$$

$$[CO_{2}]_{Z} - [CO_{2}]_{i} = \frac{R_{C}bK_{m}}{VK_{h}}Z = \frac{R_{C}b(1 -)Z}{V}$$

$$(n = 0)$$

$$[CO_{2}]_{Z} - [CO_{2}]_{i} = R_{C}C_{i}\left[1 - \exp\left(-\frac{bK_{m}}{V}Z\right)\right]$$

$$(n = 1)$$

$$(16)$$

$$[CO_{2}]_{Z} - [CO_{2}]_{i} = -\frac{R_{C}bK_{m}K_{h}^{n-1}}{V}\{I - (1 - n)Z + C_{i}^{1 - n}] - C_{0}\}$$

$$(n \quad 0, n \quad 1)$$
 (1)

3 VOCs 降解模型参数确定及应用

3.1 模型参数及经验方程

模型参数见表1。

7

表1 降解模型参数

参数	范围	均值	b K _m
$K_{\rm h}$	8 331.6~8 508.9	8 385.7	
	25.5~33.8	28.4	0.043 26
n		1	

根据表 1 中数据,得出低浓度时生物过滤塔降 解甲苯经验方程,即:

$$C = C_{i} \exp \left[-0.04326 \frac{Z}{V} \right]$$

$$(Q = 0.2 \sim 0.5 \text{ m}^{3}/\text{ h}) \qquad (18)$$

$$CO_{2}]_{Z} - [CO_{2}]_{i} = R_{C} C_{i} \left[1 - \exp \left[-0.04326 \frac{Z}{V} \right] \right]$$

$$(Q = 0.2 \sim 0.5 \text{ m}^{3}/\text{ h}) \qquad (19)$$

3.2 模型方程验证及其应用

根据经验方程和实验监测结果,绘制对比曲线, 见图 4,图 4 中 Q 为 0.25 m³/h。从图 4 中可看出, 生物过滤塔甲苯浓度预测值和实验值基本一致,而 CO₂ 预测值均大于实验值,其原因有: 生物降解过 程中,甲苯并未完全被微生物氧化利用,而是以中间 产物形态随气相主体外排,也就是说实际 R_C小于 理论值 3.348,从而引起 CO₂ 预测值均大于实验值; 降解过程中生成的 CO₂ 在润湿环境中与水反应 生成 H₂CO₃ 和 HCO₃⁻ 再与滤料中的碱性物质进一 步反应以碳酸盐的形式沉积在滤料中; 部分甲苯 被微生物直接利用所致。





Fig. 4 Model foretaste and experiment

参考文献:

- Gero Leson ,Arthur M Winter. Biofiltration :An innovative air pollution control technology for VOCs emissions [J]. Air & Waste Manage Assoc ,1991 ,41 (8) :1045 ~ 1054.
- [2] Ottengraf S P P, Van Den Oever A H C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter[J]. Biotech And Bioengrg, 1983, 25 (12): 3089 ~ 3092.
- [3] 李国文. 生物法净化挥发性有机废气(VOCs)的研究[D]. 西 安:西安建筑科技大学,1999.

7)