

SHENGWU DILÜFA Jinghua Nanjiangjie Youji Feiqi

生物滴滤法 净化难降解有机废气

王丽萍 毛缜 何士龙 张传义 著

中国矿业大学出版社

目录

生物滴滤法净化难降解有机废气

王丽萍 毛 缜 何士龙 张传义 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

生物滴滤法是挥发性有机物(VOCs)净化的一种新兴技术,反应器中微生物的特性以及反应器的操作运行参数对系统的稳定运行及有机物的高效净化有着重要的影响。本书针对难降解有机废气的特性,开展了生物滴滤器的快速启动模式、净化性能、系统性能稳定性、有机物的净化机理、微生物种群结构变化特征及动力学模型等方面的研究,并进行了工业化应用试验,为生物滴滤法净化挥发性有机物的反应器设计及运行操作提供了较好的理论与数据支撑。

本书既有理论研究,又有工业性应用试验。可作为高等院校环境科学与工程相关专业本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供从事环境保护的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物滴滤法净化难降解有机废气 / 王丽萍等著. —徐州: 中国矿业大学出版社, 2015. 12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2171 - 1

I. ①生… II. ①王… III. ①工业废气—废气净化
IV. ①X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 298599 号

书 名 生物滴滤法净化难降解有机废气
著 者 王丽萍 毛 臻 何士龙 张传义
责任编辑 褚建萍
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×960 1/16 印张 8.75 字数 180 千字
版次印次 2015 年 12 月第 1 版 2015 年 12 月第 1 次印刷
定 价 35.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

挥发性有机化合物(VOCs)是一大类重要的空气污染物,其不仅危害人类的身体健康,而且会参与大气光化学反应,产生更加复杂的大气环境污染问题。为此,如何有效地消除挥发性有机物污染问题日益受到人们的关注。开发经济高效稳定的挥发性有机物净化技术也成为国内外学者研究的焦点。

生物法是目前净化 VOCs 的主导技术之一,其典型的代表工艺是生物滴滤法。然而,在实践应用过程中,生物滴滤工艺存在挂膜启动周期长、启动过程复杂、容易堵塞、降解不彻底等弊端,制约了该技术大范围的工业化应用。

著者针对生物滴滤法在处理有机废气中存在的问题,从反应器的快速启动模式、复合微生物菌群的构建以及反应器的运行调控等方面,开展了实验室模拟以及现场中试的生物滴滤法净化难降解有机废气试验研究,同时进行了生物滴滤法净化难降解有机废气的动力学模型研究。研究成果可为该技术在实践工程中的应用提供基础数据和理论支撑。

著者多年从事有机废气生物降解研究,本书是著者所承担的江苏省环保基金和江苏省自然基金成果的总结。可作为高等院校环境科学与工程以及其他相关专业本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供从事环境治理相关工作的科技人员参考。

全书共分九章,第一、二、七、八章由王丽萍撰写,第三、五、六章由毛缙撰写,第九章由何士龙撰写,第四章由张传义撰写。全书由王丽萍统一定稿。在本书编写过程中得到了尹宁宁、李杰、张会来、李江等同学的帮助,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中缺点错误在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2015 年 11 月于徐州

第一章 绪论	1
第一节 有机废气治理的主要方法	1
第二节 生物滴滤法净化有机废气研究动态	4
第三节 生物滴滤法净化难降解有机废气技术需解决的问题	15
第二章 研究方案与方法	17
第一节 目标污染物的选取与性质	17
第二节 试验材料	18
第三节 分析测试项目及测试方法	22
第四节 生物净化工艺运行性能参数	25
第三章 难降解有机废气生物滴滤器快速启动模式研究	26
第一节 双底物共代谢降解模式的构建	26
第二节 不同填料对生物滴滤器启动性能的影响	30
第三节 生物滴滤器中的优势菌群对启动性能的影响	36
本章小结	43
第四章 生物滴滤器净化甲苯、二甲苯性能	44
第一节 生物滴滤器净化甲苯、二甲苯的性能	44
第二节 生物滴滤器净化二甲苯、甲苯混合气体的性能研究	52
第三节 不同条件下系统中生物相构成及其降解机理分析	54
本章小结	56
第五章 生物滴滤器净化苯乙烯的性能和机理	58
第一节 生物滴滤器净化苯乙烯的影响因子	58
第二节 生物滴滤器净化苯乙烯的工艺性能	65
第三节 生物滴滤器降解苯乙烯的生物多样性	68
本章小结	76

第六章 双向流交替进气生物滴滤器设计与性能	78
第一节 双向流交替进气生物滴滤器的设计	78
第二节 双向流交替进气生物滴滤器的工艺性能	80
第三节 双向流交替进气生物滴滤器的生物膜结构与性能	86
本章小结	90
第七章 生物滴滤法净化工艺稳定性研究	92
第一节 工艺不稳定性分析	92
第二节 系统堵塞防治方法与控制	98
第三节 FDS生物滴滤系统连续运行稳定性	101
本章小结	106
第八章 工业应用试验研究	108
第一节 生物滴滤净化印刷废气研究	108
第二节 生物滴滤净化喷漆废气研究	110
第三节 生物滴滤器技术经济分析及推广应用	112
第九章 生物滴滤器动力学模型	114
第一节 固液相主动吸附—生物降解生物膜理论的建立	114
第二节 生物滴滤器净化有机废气动力学模型建立	117
第三节 动力学模型验证	122
本章小结	123
参考文献	124

第一章 绪 论

第一节 有机废气治理的主要方法

有机废气的净化处理是大气污染控制的重要内容之一。随着人们生活水平的提高,对赖以生存的环境质量的要求也越来越高,仅仅对颗粒物、氮氧化物和二氧化硫等大气污染物的控制已满足不了人们对大气环境质量日益增长的要求,挥发性有机废气及恶臭气体带来的污染已受到广泛关注。

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是指一大类有机污染物,通常是指在常温下饱和蒸气压约大于 70 Pa,常压下沸点小于 260 °C 的有机化合物。由于多数 VOCs 有毒、有恶臭,部分有致癌作用,在阳光照射下,能引发光化学反应,且卤烃类 VOCs 可破坏臭氧层,世界各国都通过立法不断限制 VOCs 的排放量,而且研发高效稳定的 VOCs 控制技术也成为环境工程领域的热点之一。

目前,常见的 VOCs 控制技术主要分为两大类:一类为回收性方法,主要包括吸收、吸附、浓缩和膜分离等;另一类为破坏性方法,主要包括常温氧化、高温氧化以及生物转化等。而在众多 VOCs 控制方法(表 1-1)中,特别是低浓度挥发性有机废气的处理方法,由于生物法的经济性和高效性,已成为各国竞相研究的热点。

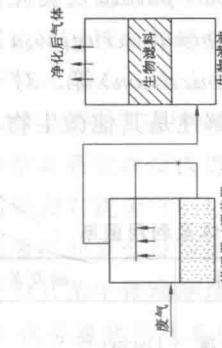
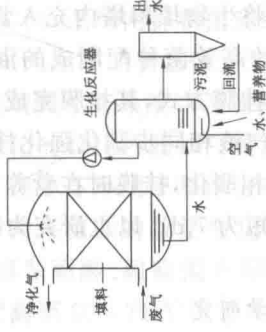
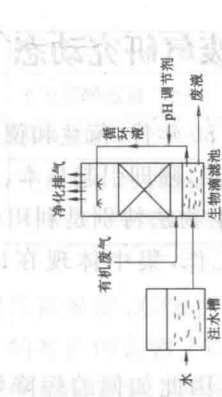
生物法处理 VOCs 废气的实质就是微生物在适宜的环境条件下,利用废气中的 VOCs 作为其生命活动的能源和养分,经过代谢作用,最终转化成两部分代谢产物:一部分作为细胞代谢的能源和细胞组成物质;一部分为无害的小分子无机物和不完全降解物质。其中,只含有碳氢元素的最终产物为 CO_2 和 H_2O ;含有氮元素的 VOCs 额外的还会释放 NH_3 , NH_3 在硝化反应作用下,经亚硝酸而进一步氧化成硝酸;含硫元素的 VOCs 产生 H_2S , H_2S 经氧化作用生成亚硫酸,进一步生成硫酸;含氯元素的 VOCs 中的氯最终会被代谢成盐酸。

生物法处理 VOCs 的工艺主要有生物洗涤法、生物过滤法和生物滴滤法(表 1-2)。比较三种处理设施,生物滴滤器由于具有微生物浓度高、净化反应速度快、停留时间短、空隙率高、阻力小、使用寿命长、反应条件(pH 值、营养)易于控制和抗负荷冲击能力强等特点,受到越来越广泛的重视。

表 1-1 VOCs 处理方法的对比

处理方法	适用浓度范围 / $\times 10^{-6}$	处理气量 /(m^3/h)	去除率 /%	投资费用 /万元	年运行费用 /万元	优 点	缺陷和局限性
热力燃烧	100~2 000	1 700~850 000	95~99	间壁式换热器 6~12 直接式换热器 17.6~256	间壁式换热器 5.3~9 直接式换热器 12~88	可达 95% 以上的能量回收利用率	处理卤代有机物需附加净化装置,不适用于间接运行
催化氧化	100~2 000	1 700~170 000	90~95	固定床 12~147 流化床 20~129	固定床 6~44 流化床 9~53	可达 70% 以上的能量回收利用率	热效率受操作条件而波动;处理卤代有机物需附加净化装置,某些物质会使催化剂中毒
冷凝	$>5\ 000$	1 700~170 000	50~90	6~47	12~71	回收的产品能抵消部分运行费用	不适用于沸点大于 37℃ 物质分离;冷凝器易结垢而降低性能
活性炭吸附	20~5 000	170~85 000	90~98	9~71	6~21	产品有回收价值时可抵消部分运行费用;可作为浓缩器与其他净化方法联合使用	不适用于气体湿度大于 50% 的场合,酮、醛会堵塞炭微孔,降低系统效率
吸收	500~5 000	3 400~170 000	50~98	9~41	15~71	产品有回收价值时可抵消部分运行费用	常常需要一些独特的吸收剂,气流中的颗粒不会引起填料堵塞,易结垢,溶剂挥发造成二次污染
生物过滤器	$<2\ 000$	2 000~250 000	90~95	33~55	1~3	具高效潜在性;运行费用低	需保持气流的湿度和温度;设备占地大;不适合某些难降解化合物去除;对超大负荷的场合不适用
生物洗涤器	$<2\ 000$	1 700~200 000	60~98	40~60	12~60	能处理含颗粒的废气;相对小的占地面积;能适合各种负荷;技术非常成熟	运行费用高昂;大量沉淀时性能下降;复杂的化学进料系统;不能去除大部分的 VOCs
生物滴滤器	<800	—	90~99	中等	低	简单、运行费低;去除效率高;有效去除产酸污染物,低压降	建造操作比生物洗涤器复杂;营养物添加过量产生大量微生物造成堵塞

表 1-2 三种生物法净化 VOCs 对比

方法类别		生物过滤法		生物洗涤法		生物滴滤法	
项 目	示意图						
净化过程		气体需先经预处理,如去除细微颗粒物和调温调湿等,然后经过多孔装置(或气体分布器)进入生物过滤器,被附着在填料上的微生物降解		废气中的污染成分和氧气转入至液相中,循环液吸收废气组分后流入再生反应器即活性污泥池,被微生物降解,随后被再生池中的活性污泥悬浮液自液相排出		与生物过滤法相似,在填料上方喷淋循环液,填料采用塑料颗粒、陶瓷等。起初微生物存在于循环液中,不久填料上可附着几微米甚至几毫米厚的生物膜,使降解更加高效	
适用条件		浓度低且气量大的有机废气		易溶、气量小、浓度高、生物代谢速率低的 VOCs		浓度低、气量大、有机负荷较高及降解过程中产生酸的 VOCs	
优 势		设备少,投资运行费用低;操作简单高效,压降低;无二次污染		可控性好,可更好控制 pH 值和营养元素供给;填料不易堵塞;过程稳定,适于建模		投资运行成本低,运行条件可控且操作简单,可增加营养物质	
缺 陷		占地面积大,仅能处理低浓度低流量污染物。系统湿度、pH 值等条件不易控。基质浓度高时生物量剧增易引起填料堵塞,影响效率		仅适用于净化可溶性好的气体,吸附阶段易发生堵塞;产生污泥和污水造成二次污染。设备多,投资运行费用高		可控性有限,系统使用时期有限,过剩的生物量会影响系统性能,易造成堵塞,且对填料孔隙率的要求高	

第二节 生物滴滤法净化有机废气研究动态

生物法净化 VOCs 相对起步较早,早在 20 世纪 80 年代,荷兰和德国已有利用微生物对废气进行处理的案例并获得了很好的效果,随即引起日本、美国及其他欧美国家的关注。迄今为止,国内外研究者已对生物法特别是利用生物滴滤反应器净化 VOCs 性能方面做出了大量的研究工作,集中体现在以下几个方面。

一、生物滴滤器净化难降解 VOCs 的系统构建

生物滴滤器降解难溶性 VOCs 时启动周期长,因此如何缩短降解难溶性 VOCs 的启动周期、提高启动阶段性能一直以来都是该领域的研究热点。目前生物滴滤器挂膜方法普遍采用液相曝气方法,即将生物填料塔内充入营养液,以目标污染物作为唯一的碳源和前期所驯化得到的高效菌种配制成的混合液,进行浸没式的连续曝气,或者采用浸没式间歇曝气挂膜方式,其挂膜完成时间一般为 20~30 d 左右,近年来国内学者王丽萍采用“气液相同步驯化强化挂膜”启动方法,即在菌源中阶梯式添加甲苯乳化液进行液相驯化,挂膜时在营养液中添加液相驯化的菌液,结果表明,挂膜周期由 23 d 缩短为 7 d。以上研究为我国的生物滴滤技术发展起到促进作用。

(一) 目标污染物与菌系的匹配性及微生物生态学研究

生物膜内的生物相主要有细菌和真菌,此外还存在少量的原生动物、后生动物。常见的细菌和真菌有恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)、荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、红冬孢酵母菌(*Rhodospiridium toruloides*)和青霉菌(*Penicillium*)等。对于不同的 VOCs 而言,基本上都存在专性降解菌,对其的高降解性是其他微生物不能比拟的。具体可见表 1-3。

表 1-3 文献中提及的生物滴滤法净化不同污染气体及利用菌系

处理气体	微生物	pH 条件	研究者
苯	假单胞菌细菌属,产碱杆菌属,球孢枝孢菌,外瓶梗孢菌,黄孢原毛平革菌	偏酸性环境	Fischer 等
硝基苯	鞘氨醇单胞菌、土壤杆菌等	7.1~9.0	Bartha 等
MTBE	牝牛分枝杆菌,黄色杆菌属	中性条件	Fortin 等,Hyman 等
甲苯	洋葱伯克氏菌,假单胞细菌属	6.0~7.0	Sun、Wood 等
硫化氢	碱性微生物	7.5~8.5	Sanchez 等

续表 1-3

处理气体	微生物	pH 条件	研究者
三氯乙烷	恶臭假单胞菌	5.5~8.5	Deshusses M. A. 等
二甲苯	假单胞菌	7.0±0.2	Peter Alan Gostomski 等
苯乙烯	C. 酵母菌, 假单胞菌, 束衣氏菌科, 鞘脂单胞菌, 黄单胞菌甄氏外瓶霉	偏酸性环境	Delhomenie M. C. 等

一般在高湿度、系统 pH 值为 7~8 的中性环境中,细菌会大量存在,降解水溶性较好的有机污染物。Lu 等在生物过滤塔净化 BTEX 试验中,采用电子扫描显微镜(SEM)观察不同温度下生物膜内主要微生物的形态特征:15℃时,系统内的优势菌为棒状细菌结合有丝状体;30℃时,优势菌变为杆状菌;当温度上升至 50℃时,系统内杆状菌和球菌均作为优势菌共存。Den 等采用生物滴滤塔净化甲苯、丙酮和三氯乙烯三组分混合气体,选择活性污泥进行接种挂膜,系统稳定后发现微生态系统中至少有七种细菌共存。王娟等在生物滴滤器中接种已用甲苯驯化的石化污泥和白腐真菌,研究系统净化苯、甲苯、二甲苯时生物的降解规律。郭晓芬等用甲苯作为唯一碳源从土壤中分离筛选出 5 种菌株,测定分析出随时间各菌株的数量变化曲线,之后,通过紫外诱变的方法得到优势菌株 ZD5A。真菌耐酸、耐高温和耐干燥的能力明显强于细菌,甚至在 pH 值低至 2.5、温度高至 60~71℃的恶劣环境下仍能生长。除了适应性强的优点,真菌对某些疏水性的物质的降解性也是明显高于细菌的。E. I. Garcia Pena 等在生物滴滤塔中利用真菌降解甲苯,结果发现,真菌的降解能力优于细菌,同时发现由于真菌滴滤塔的填料粒度较大,在一定程度上缓解了滴滤塔压降上升、床层堵塞等问题。Van Groenestijn 等研究生物过滤塔对 α -萜烯的净化性能,保证去除效率大于 90%,真菌过滤塔的去除能力是相同条件下细菌过滤塔的 4 倍。另外,也有不少学者研究在反应器内构建细菌和真菌的复合微生物体系,利用它们的协同作用处理有机废气。Li 等研究采用上部填料层附着细菌菌群、下部填料层附着真菌菌群的复合反应器对对、邻、间二甲苯的去除性能。国内徐磊将细菌生物滴滤塔与真菌生物滴滤塔串联后处理三苯物质。

(二) 优势菌的筛选及驯化方式

生物滴滤法净化 VOCs 技术主要是利用微生物的代谢实现目标污染物的净化,反应器中生物量和微生物的活性对生物净化过程起着决定性作用。细菌适宜在潮湿的环境中生存,因此,细菌对易溶于水的有机污染物具有较好的净化效果。由于细菌表面的水层会阻碍传质速率,对难溶于水的有机污染物的净化效率低。而真菌具有耐酸、耐高温和耐干燥等特性,对水溶性差的有机污染物的

降解性能比细菌强。选用高效降解菌可增加单位体积填料上的去除能力,从而可减小填料塔的体积。Kenneth 利用实验室分离的 *Pseudomonas putida* F1 菌种净化废气中的乙醇、苯和甲苯。

国内也有很多学者着手于生物法净化含 VOCs 污染物的研究,其中中国科学院生态环境研究中心李琳、刘俊新、朱国营等,清华大学李国文、胡洪营、席劲瑛等,大连理工大学孙玉梅、吴丹、全燮等,哈尔滨工业大学刘波、谢维民、姜安玺等,同济大学羌宁等,浙江大学陈英旭等,浙江工业大学陈建孟等对生物法处理废气的技术进行了研究。王丽萍等学者就生物挂膜法提出的气液相同步驯化理论,即在菌源中阶梯式添加甲苯乳化液进行液相驯化,挂膜时在营养液中添加液相驯化的菌液,结果表明,挂膜周期由 23 d 缩短为 7 d。以上研究为我国的生物滴滤技术发展起到促进作用。

刘强等研究单一菌种与混合菌种对目标污染物净化效果的比较时,利用筛选出的降解菌株接种于生物滴滤塔中,并以二甲苯为目标污染物,结果表明单一菌种对二甲苯的去除能力较混合菌种更有优势。李清雪等对生物塔内的填料进行了对比试验研究,以鲍尔环和阶梯环为填料,甲苯为目标污染物,考察了两种填料对甲苯废气处理能力及影响因素,去除效率可达 87%~100%。王鹏飞等采用自己研制的 ZAT-2 型填料处理“三苯”废气,试验结果表明生物滴滤塔对“三苯”的处理能力达到 $1.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,并总结了入口气体浓度、喷淋液体流量和气体上升流速是影响处理废气能力的主要因素。周敏等采用生物滴滤工艺,以甲苯废气为目标污染物,在试验过程中采用空床停留时间为 10 s,控制甲苯浓度为 $184 \sim 1\,223 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,系统对甲苯的去除能力可达 $62.4 \sim 190.7 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

(三) 填料的优选

填料作为微生物的载体,它对微生物挂膜的难易程度和生物膜的性能好坏起到了决定性作用。填料应具备较好的表面性质,可有利于微生物的生长和生物膜的形成。因此,填料应具有大的比表面积和高的空隙率,这可增加单位体积床层的生物量,还有利于气液分布、减小压降和防止堵塞。同时,填料应具有好的持水性能可避免床层的干燥。另外,填料还需一定的强度和防腐能力及易于获得等。

国内外学者在填料优选方面已进行了众多的研究。George 等在利用生物过滤塔净化 BTEX 试验中,分别选用泥炭有机混合填料和另外两种无机合成填料进行净化性能的比较。William 等选用聚氨酯泡沫作为生物滴滤法的填料。Kim 和 Lee 采用颗粒状活性炭净化苯废气。在国内,最早是羌宁等研究了丝网、具有钢丝结构的 ACOF、多面小球、炉渣这四种填料对生物滴滤塔净化性能

的影响。之后,何坚等选用阶梯环、煤炭渣、聚乙烯小球以及某种活性炭附着纤维作为生物滴滤塔的填料处理甲苯废气。魏在山等进行7种填料的研究,这些填料附着生物膜后对甲苯的净化能力由强到弱依次为:海藻石、轻质陶块、陶粒、瓷环、不锈钢环、煤渣、塑料环。程丽等在生物滴滤床处理VOC废气的工作中,采用了Hat Creek煤载体与生物陶粒,试验结果显示,在营养缺乏的条件下,Hat Creek煤载体对VOC废气的处理效果明显优于生物陶粒。

二、生物滴滤器净化VOCs的工艺性能

(一) 运行参数优化

在未来的工业生产中,要使生物滴滤法得到更大的推广应用,必须保证高的净化性能以及长期运行的稳定性。众多试验研究的结果表明,影响系统对VOCs的去除能力和去除效率的工艺条件有:环境温度、营养液的喷淋量及pH值等。首先,温度主要是通过影响微生物细胞膜的流动性及其活性这两个途径来影响它们的生长代谢速率的。当温度升高,细胞内酶的反应速率加快,进而细胞的代谢和生长速率相应加快;温度继续升高,酶逐渐变性直至死亡。所以,环境温度对微生物降解有机物的能力是起关键作用的。生物处理系统中多数微生物都为嗜温微生物,它们生长代谢的最佳温度为 $25\sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $50\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下10 min就会死亡。有研究显示,生物过滤塔的最适运行温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$;也有人认为生物过滤塔的运行温度一般控制在 $20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即可。

微生物的生命活动离不开水,微生物需在水活度 $0.63\sim 0.99$ 之间的环境中生长。因此,如何控制营养液的喷淋量也成了研究热点。在生物处理系统中,通过改变营养液的喷淋量即可控制微生物生长环境的湿度,当喷淋量过小,会引起好氧微生物不能正常生长,而厌氧微生物过度增长,这样就打破了厌氧层与好氧层间的平衡,造成老化生物膜不能脱落排出,新生物膜不能及时更新;喷淋量过大,过多的水分充满填料空隙,使空隙率减小,增加了水膜的厚度,增大了污染物向生物膜的传质阻力,影响传质速率,另外,营养液的流速过大,对生物膜的冲刷作用越大,影响气液湍流,从而出现“短流”现象。一般填料层湿度应控制在 $40\%\sim 80\%$,张彭义研究表明:当生物反应器采用的填料较密实、净化的有机废气难溶时,最佳填料湿度应保持在 40% 左右,当填料多孔、净化的气体为易溶时,填料的最适宜湿度应保持在 60% 或更大。

(二) 工艺长期运行稳定性与生物过量增长控制

系统长期运行的稳定性通常用床层堵塞发生趋势和频率来表示,系统在保持高净化性能的同时,生物量往往会过量增长。在Janni、Cohen和Alonso研究中,系统经过长期的运行,生物膜的厚度达数毫米,明显造成塔体压降增加,形成沟流与厌氧区,直至发生堵塞。

目前控制床层堵塞的方法主要分为机械法、化学法和生物法。机械法包括搅拌滤床和反冲洗(只适宜硬质填料)。在 Smith 等的试验研究中,每周用水反冲洗床层 1 h,可有效控制生物量的积累,在高甲苯负荷下,系统连续运行 200 d,去除效率可达 99%。化学法包括利用消毒剂或构建营养物质、水分匮乏状态,解离生物量和床层表面颗粒间的约束力。Smith 和 William 的研究表明,用 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 替代 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 作为微生物生长所需的氮源,可有效控制生物量的产生,但 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在一定程度上会降低系统的净化性能;还有学者研究证明,系统短暂地停运也能减少生物量。生物法则是利用微生物的捕食者减少生物量,如原生动物等。上述方法中,反冲洗最简单且最为有效,现已被广泛使用,但对生态系统和净化性能有一定程度的影响。除此之外,王丽萍、何士龙、华素兰和 William 在生物法净化 VOCs 过程中发现采用双向流交替进气能有效缓解床层压降的升高。

三、生物滴滤器净化 VOCs 的基本理论

工业有机废气的生物净化过程实质上是利用微生物的生命活动将废气中有害物质转变成简单的无机物(CO_2 和 H_2O)及细胞质等。生物法处理废气的过程包含了气相、液相和固相(生物膜)三相传质,在相间存在着气膜和液膜,传质的过程存在气液界面传质、液固界面传质,甚至包括气固界面传质。

(一) 双膜传质理论

随着工业吸收塔的发展,W. G. Whitman 在 20 世纪 50 年代提出了双膜传质理论,该理论较好地解决了发生在气液两相间的传质问题。

双膜传质理论认为:

- (1) 气泡与包围着气泡的液体之间有一稳定的相界面,界面气泡一侧存在着一层液膜,在界面液体一侧存在着一层液膜。气膜内的气体分子与液膜中的液体分子都处于层流状态,分子间无对流运动,溶质借浓度差推动而穿过双膜扩散。
- (2) 在双膜之间的相界面处,气液两相达到平衡,对氧和甲苯来说,它们的分压强分别与各自溶于界面液膜中的浓度处于平衡关系。
- (3) 气泡内除气膜以外的气体分子处于对流状态,称气流主体。液体中除液膜外的部分称液流主体,在气液两相主体中,由于流体充分湍动、混合,物质浓度均匀,传质过程处于稳定状态,传质途径上各点溶质的浓度不随时间而变。

双膜传质理论把复杂的相传质过程简化为两个有效膜的分子扩散过程,解释了具有固定相界面及流速不高的两流体间的传质过程,是生物膜理论建立的基础。

(二) 生物膜理论

根据对在生物滴滤器净化 VOCs 的过程中,生物膜表面是否存在一层完整

的水膜这个问题的不同见解,产生了吸收—生物膜理论和吸附—生物膜理论。

1. 吸收—生物膜理论

废气处理中的传质过程根据双膜理论,气体与微生物表面的水层间存在着稳定的相界面,界面两侧各有一个很薄的滞流膜层;在分压推动力作用下,有机物分子通过气膜被吸附在湿润的生物膜表面;在浓度推动力作用下,有机物分子通过液膜被微生物捕获降解。

Ottengraf、Alonson 等认为生物膜表面存在着一层完整的水膜,气态 VOCs 首先要通过扩散作用穿过这层水膜,然后才能进入生物膜表面和内部被微生物降解。并以此为基础,提出了Ⅲ相(气、水和生物膜)模型,即吸收—生物膜理论。具体降解过程如图 1-1 所示。

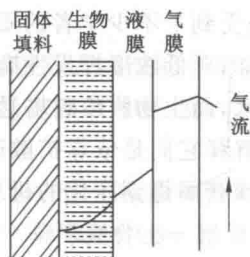


图 1-1 吸收—生物膜理论示意图

根据该理论,VOCs 的生物降解过程分为以下 4 个步骤:

(1) 废气中的有机污染物首先同水接触并溶解(或混合)于水中(由气膜扩散进入液膜),即气—液相表面间的质量传递;

(2) 溶解(或混合)于液膜中的有机污染物成分在浓度差的推动下进一步扩散到生物膜,进而被其中的微生物捕获并吸收,即液相—生物膜表面间的质量传递;

(3) 进入微生物体内的有机污染物在其自身的代谢过程中被作为能源和营养物质被分解,经生物化学反应最终转化成为无害的化合物(如 CO_2 和 H_2O),即生物间的内部扩散;

(4) 生化反应气态产物 CO_2 脱离生物膜,并逆向扩散通过液膜和气膜,最后进入气流主体。

对于传质的影响,Ottengraf 的生物膜理论认为:生物降解过程由扩散传质控制和生化反应控制过程组成。微生物降解废气时存在临界浓度 c_r 。当有机物浓度 $c_g < c_r$ 时净化过程是扩散传质控制;当有机物浓度 $c_g > c_r$ 时,降解过程是生化反应控制。当净化过程由扩散传质控制时,扩散传质速率小于降解速率,此时增加底物浓度能够提高去除率。反之,净化过程由生化反应控制时,增加底物浓度对降解速率没有明显的影响。由于反应器内污染物浓度沿塔高逐渐减小,一定存在扩散传质控制过程。因此,提高污染物在双膜中的传质速率必定会提高微生物的降解速率。

根据吸收—生物膜理论,污染物能否实现由气相到液相直至生物膜相的质

量传递,是微生物对挥发性有机物生化降解作用能够正常进行的关键,水溶解性好、易生物降解的 VOCs,净化效率和去除能力都比较高。但国内外学者的研究发现采用生物滴滤器净化难溶于水的芳香族有机物也可以得到比较好的去除效果,显然是该理论难以合理解释的。虽然吸收—生物膜理论是现阶段国际上常用的描述生物法净化处理废气中污染物过程机理的基础理论,且根据此理论推出的数学模型也与试验结果比较吻合。但是该理论也存在着许多的不足与缺陷,还是受到了不少学者的质疑。

例如,对低浓度挥发性有机废气的处理,由于这些有机物几乎不溶于水或仅微溶于水,而生物膜填料塔通常都需用水润湿生物膜。因此采用吸收—生物膜理论来解释它们是依靠扩散通过液膜或水膜后到达生物膜表面,最后被其中的微生物捕获而得到净化的机理,就显得有些不尽合理。

2. 吸附—生物膜理论

传统的吸收—生物膜理论对使用生物滴滤技术净化难溶性挥发性有机物取得非常理想的效果无法作出合理圆满的解释,针对这个问题,丹麦学者 Pedersen 和中国学者孙佩石提出新型的 II 相模型(气相和生物膜),即吸附—生物膜理论,对生物滴滤器净化难溶性挥发性有机物的过程进行解释。按照孙佩石等提出的吸附—生物膜理论,两相生物降解数学模型见图 1-2,根据该理论, VOCs 的生物降解过程一般要经历以下几个过程:

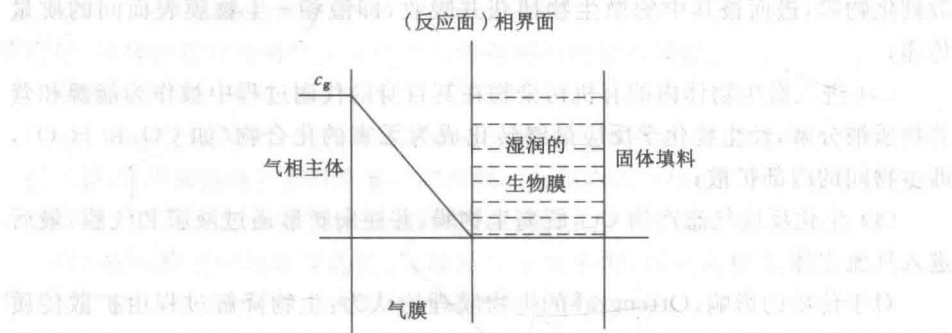


图 1-2 吸附—生物膜新型(双膜)理论示意图

- (1) 废气中的挥发性有机物扩散通过气膜并被吸附在润湿的生物膜表面;
- (2) 吸附在生物膜表面的有机污染物被其中的微生物捕获并吸收;
- (3) 进入微生物细胞的有机污染物在微生物体内的代谢过程中作为能源和营养物质被分解,经生物化学反应最终转化成为无害的化合物(如 CO_2 和 H_2O);
- (4) 生化反应气态产物 CO_2 逆向脱附离开生物膜,进入气流主体。

孙佩石后来在前期相关研究的基础上,依据气体吸附理论和生化反应动力学原理来描述废气中低浓度挥发性有机物的生物净化过程并提出内容如下所示的吸附—生物膜新型理论。

按照此吸附—生物膜(双膜)理论,生物法净化低浓度挥发性有机废气一般要经历以下几个步骤:

(1) 废气中的挥发性有机物(及空气中的 O_2)从气相本体扩散通过气膜到达润湿的生物膜表面;

(2) 扩散到生物膜表面的有机物(及 O_2)被直接吸附在润湿的生物膜表面;

(3) 吸附在生物膜表面的有机污染物(及 O_2)迅速被其中的微生物活菌体捕获;

(4) 进入微生物菌体内的有机污染物在代谢过程中作为能源和营养物质被分解,经生物化学反应最终转化为无害的化合物(如 CO_2 和 H_2O);

(5) 生化反应产物 CO_2 从生物膜表面脱附并反扩散进入气相本体,而 H_2O 则被保持在生物膜内。

根据吸附—生物膜理论,生物膜填料塔对挥发性有机废气净化是以生物膜为有效吸附表面、以活菌体为生物反应活化中心的吸附—生物化学反应过程,液相只是滞留在生物膜表面和内层中,不是用于挥发性有机废气溶剂,而是用于微生物生长和自身代谢,属于非连续流动相。因此在建模时将不涉及液膜扩散、生化反应级数变化以及过渡区等复杂问题,是从吸附—生物降解角度来描述整个过程,可以简化计算和提高准确性。

按照吸附—生物膜理论可以对生物膜填料塔净化低浓度挥发性有机废气过程作出新的解释:有机废气浓度较低时,其在生物膜表面的吸附覆盖率也较低,此时有机废气的表观生化降解速率随其浓度的增加而增大;当气体中有机废气浓度增加到一定值(临界值 A)后,虽然液相中的微生物在其他操作条件不变时,对废气的实际生化降解反应速率不会有大的变化,但其在生物膜表面的吸附过程进入饱和且稳定状态,即反应物分子的吸附与快速生化反应产物(CO_2 和 H_2O)的脱附达到了动态平衡。因此就出现了表观生化反应速率不再随有机废气浓度增加而改变,而是保持在一定数值范围内波动的现象。按照气体吸附理论,这一过程可定义为以生物膜为有效吸附表面、以活菌体为反应活化中心的“吸附—生物化学反应”过程。

吸附—生物膜理论指出:由于生化反应速度很快,微生物净化有机气体的反应发生在气固相交界面即生物膜表面上。因此,认为生物法净化有机废气的宏观过程为:以生物膜为有效吸附面、以活性菌体为反应活化中心,对有机废气进行净化去除。吸附—生物膜理论在解释难溶或微溶于水的挥发性有机废气的净