



生物法

净化低浓度有机废气 技术基础与应用研究

孙珮石 杨显万 黄若华 著



云南科技出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

生物法净化低浓度有机废气技术基础与应用研究/孙珮石, 杨显万, 黄若华著, —昆明: 云南科技出版社, 2004. 2

ISBN 7-5416-1919-1

I. 生... II. ①孙... ②杨... ③黄... III. 有机化工—废气—生物净化—研究 IV. X783

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 114384 号

云南科技出版社出版发行

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼 邮政编码: 650034)

昆明市五华区教育委员会印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本: 787×1092 1/32 印张: 6.25 字数: 137 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月第 1 次印刷

印数: 1~1000 定价: 22.00 元

内容简介

生物法废气净化技术是目前世界上工业废气净化技术领域的前沿热点课题之一，属于高新技术领域。近年来，随着人们对该技术的不断深入研究与应用，其在环境保护领域中的技术先进性与经济合理性的优势日趋突出。本书是国内第一本系统阐述生物法净化低浓度有机废气技术的应用基础研究及工业应用的学术技术专著，其主要内容包括：适宜微生物菌种的筛选及其生化降解规律研究；国内微生物菌种净化低浓度有机废气的可行性研究；生物膜填料塔对低浓度有机废气的净化性能研究；生物膜内微生物的研究；生物法净化低浓度挥发性有机废气的过程机理探索研究；“吸附—生物膜”新型理论与相关动力学模型探索研究；工业应用试验以及相关问题的研究；本研究成果在再生胶行业废气净化中的工业应用等。

本书介绍的基础理论、性能条件、工业应用等方面的研究成果对相关的生物法废气净化技术的基础研究与实践应用

均有指导意义，适合于从事环境保护工作的科研、设计、工程技术人员以及大专院校师生参考。

* 本专著的研究工作得到了来自国家高技术研究发展计划（863 计划）、国家自然科学基金、云南省自然科学基金、云南省重点科技攻关计划、昆明市重点科技计划等方面的资金资助。

前 言

生物法废气净化技术是在已成熟的采用微生物处理废水方法的基础上发展起来的一项低浓度工业废气净化前沿热点技术，属于多学科交叉的环保高新技术。国内外的相关研究与实践证明，生物法废气净化技术对净化处理低浓度工业废气是行之有效的，具有明显的技术和经济优势，而采用常规技术已无法对这类既无回收利用价值又污染环境的低浓度工业废气进行经济、有效地净化处理。在新的世纪里，随着我国国民经济的飞速发展，环境保护的要求将会越来越严格，存在低浓度废气污染问题的产业界对生物法废气净化新技术的需求也将日趋迫切。因此，该项新技术在中国的应用前景是十分广阔的。

在国家高技术研究发展计划（863 计划）、国家自然科学基金、云南省自然科学基金、云南省重点科技攻关计划、昆明市重点科技计划等的资助下，我们以含有甲苯（挥发性有机污染物的代表物之一）的废气为对象，借鉴国外相关研究经验，1991 年起率先在国内开展了生物化学法净化低浓度有机废气的系统性研究工作，其主要内容是研究采用国内的微生物菌种，对生物膜填料塔净化低浓度有机废气技术的

基本性能以及相关理论与工业应用问题进行研究。经过十多年的研究，目前已在应用基础研究、适用新型理论以及工业应用技术等方面取得了预期的成果，为在我国国内开展这一方面的研究与应用奠定了基础。本书则是对上述技术开发与应用研究的系统总结。

本书是孙珮石教授在其博士论文《生物化学法净化低浓度有机废气研究》(2000.4)的基础上，经过补充与修改而成。孙珮石教授的博士论文是在杨显万教授的指导下以及黄若华教授的支持与协助下完成的，该论文曾得到王淀佐、邱定藩、钱易、陈景四位院士以及金相灿（中国环境科学研究院）、蒋展鹏（清华大学）、程源（北京化工大学）等 20 多位同行专家的好评。

本书由孙珮石教授执笔撰写，杨显万教授和黄若华教授指导并审稿。郑顺生同志参加了第 7、8、9 章关于工业试验及工业应用部分内容的撰写。

本书是国内第一本系统阐述生物法净化低浓度有机废气技术的应用基础研究与工业应用的学术技术专著，其突出特点是贯穿了“实验室研究—适用新型理论研究—工业试验研究—工业应用”的技术研究全过程，并注重了多学科优势的交叉互补以及国外先进的研究方法与应用技术与本研究在中国的具体情况相结合，其中阐述的基础理论、性能条件、工业应用等方面的研究成果对相关的生物法废气净化技术的基础研究与实践应用均有指导意义。

本书适合于从事环境保护工作的科研人员、设计人员、工程技术人员以及大专院校环境保护专业的教师及学生参考使用。

本书是本研究项目组历时十多年辛勤研究的结晶，除本书的三名作者外，参加本研究工作的主要人员还有昆明理工大学的教师郑顺生、黄兵、杨淑仙、陈茂生、张玲琪（云南大学）、李成华、陈曦、江映翔、秦卫平、赵素华和硕士研究生廖雷、杨海燕、李晓梅、杜永林、魏在山、杨萍、陆继来、李章良、王延华，以及云南省昆明凤凰橡胶有限公司的孙星、陈刘新、陈刘明、张顺启和河北省任丘市京东橡胶有限公司的何双成、郑莽三。其间，丹麦技术大学 Erik Arvin 教授、澳大利亚 LaTrobe 大学 Bob Seviour 教授和 Roger Croome 教授、云南省微生物研究所魏蓉城教授对本研究的相关工作给予了许多有益的技术指导与帮助，研究期间同时也得到了国家高技术研究发展计划（863 计划）资源环境领域办公室、国家自然科学基金委员会、云南省发展计划委员会、云南省科技厅、云南省冶金集团总公司、昆明市科技局、昆明市环保局、昆明市环科所等部门和单位的有关领导和专家的大力支持与帮助，作者在此一并表示衷心的感谢。

生物法废气净化技术是近年来发展起来的一项低浓度工业废气净化新技术，其应用对象与范围十分广泛（如净化处理低浓度 VOCs、 H_2S 、 NO_x 、 SO_2 废气等），目前尚有许多基础理论和应用技术问题需要研究解决。本项目组十多年的工

作，也仅涉及到其中关于挥发性有机废气（VOCs）净化处理的一小部分内容。因此，鉴于研究范围及水平所限，书中不妥之处，恳请各位读者不吝赐教。

作 者

目 录

1 绪 论	1
1.1 生物法净化低浓度有机废气的国内外研究概况	3
1.2 生物法净化低浓度有机废气技术的研究意义	7
1.3 生物法净化低浓度有机废气技术概要	8
1.3.1 基础理论	8
1.3.2 净化装置	10
1.4 本研究的主要内容	14
2 适宜微生物菌种及甲苯液相生化降解规律研究	15
2.1 研究目的	15
2.2 实验装置与方法	15
2.3 适宜微生物菌种的筛选	17
2.4 甲苯液相生化降解规律	20
2.5 甲苯液相生化降解动力学模型	21
2.6 甲苯液相生化降解机理	24
2.7 本章小结	25

3 适宜微生物菌种净化低浓度挥发性有机废气可行性研究	27
3.1 研究目的	27
3.2 实验条件与方法	27
3.3 可行性研究实验结果与分析	30
3.3.1 入口气体甲苯浓度对净化性能的影响	30
3.3.2 处理气量对净化性能的影响	31
3.4 吸收塔适宜塔型的选择	32
3.5 本章小结	35
4 生物膜填料塔净化低浓度挥发性有机废气性能研究	36
4.1 研究目的	36
4.2 实验条件与方法	36
4.3 实验结果及分析	39
4.3.1 挂膜期间的性能考察	39
4.3.2 入口气体甲苯浓度的影响	42
4.3.3 处理气量的影响	44
4.3.4 液体喷淋量的影响	45
4.3.5 填料层高度的影响	46
4.3.6 操作方式的影响	47
4.3.7 生物膜内生化反应动力学的考察	49
4.3.8 菌种对净化气体中苯及二甲苯的适应性考察	49
4.3.9 净化实际工业低浓度有机废气的可行性	

验证实验	51
4.4 本章小结	54
5 生物膜内微生物的研究	56
5.1 研究目的	56
5.2 生物膜性状的观测分析	56
5.3 生物膜内的活菌数分析	57
5.4 生物膜内微生物优势菌的属名鉴别	58
5.5 生物膜内优势菌对气相中甲苯的生化降解性能 验证	60
5.6 生物膜内微生物优势菌的显微观测	62
5.7 本章小结	65
6 生物法净化低浓度挥发性有机废气的过程动力学 与机理探索研究	66
6.1 研究目的	66
6.2 关于净化过程的理论分析	66
6.3 生化反应类型与过程控制步骤	69
6.4 “吸收—生物膜”理论存在的问题	73
6.5 生物膜作用研究	75
6.6 “吸附—生物膜”理论的探索研究	78
6.6.1 建立“吸附—生物膜”理论的依据	78
6.6.2 “吸附—生物膜”理论	80
6.7 “吸附—生物膜”理论的动力学模型研究	82
6.7.1 动力学模型的建立	82
6.7.2 动力学模型的验证	85

6.8	主要影响因素的模拟研究	87
6.9	本章小结	91
7	工业应用试验研究	93
7.1	研究目的	93
7.2	工业应用试验概况	93
7.3	工业试验用生物膜填料塔的挂膜制作	95
7.4	工业试验装置及其工艺流程	98
7.5	工业试验装置运行结果与分析	101
7.5.1	装置运行效果与适宜操作条件	101
7.5.2	生物法净化系统的设计技术指标	105
7.5.3	技术经济分析	108
7.6	生物法废气净化装置与活性炭吸附净化器 的技术经济对比分析	109
7.7	本章小结	111
8	针对工业应用相关问题的研究	113
8.1	工业废气净化用适宜填料的研究	113
8.1.1	实验室小型实验研究	113
8.1.2	工业应用研究	116
8.2	工业废气净化专用微生物菌种的适宜培育方法 研究	119
8.2.1	研究方法	119
8.2.2	微生物菌种净化能力的对比研究	120
8.3	关于确定生物膜填料塔最佳液体喷淋量 的必要性研究	122

8.3.1	实验条件与方法	122
8.3.2	实验结果与分析	123
8.4	高流量负荷下生物膜填料塔的净化性能研究 ...	126
8.4.1	实验装置与方法	127
8.4.2	实验结果与分析	128
9	本研究成果在再生胶行业废气净化中的工业应用 ...	136
9.1	昆明凤凰橡胶有限公司的生物法废气净化工业 装置	136
9.1.1	装置设计原则	136
9.1.2	有关装置设计的简要说明	137
9.1.3	再生胶废气生物净化工业装置的运行情况 考察	145
9.1.4	再生胶废气生物净化工业装置的系统性能 考察	152
9.1.5	再生胶废气生物净化工业装置的技术经济 概要分析	155
9.2	河北京东橡胶有限公司的生物法废气净化工业 装置简介	156
9.3	建造不同规模生物法废气净化工业装置的经济 分析概要	158
10	研究成果的应用前景及进一步研究展望	161
10.1	研究成果的应用前景分析	161
10.2	环境、社会及经济效益与产业化前景初步分析	163

10.3 对今后进一步研究的展望	164
参考文献	167
本研究发表的相关研究论文目录	186

1 绪 论

有机废气的净化处理是大气污染控制的一个重要方面。有机化工、石油化工、冶金药剂、煤化工以及橡胶再生、油漆喷涂、污水污泥处理等工业过程排放的挥发性有机废气以及恶臭气体会对大气环境造成很大的污染，废气中的苯、甲苯、多环芳烃、有机硫化物以及有机氯化物等会严重危害人体健康和生态环境。例如^(1,2)，甲苯对人的皮肤和粘膜有较强的刺激作用。如长时间吸入低浓度甲苯气体时，会造成慢性中毒，并引起食欲减退、困乏、白细胞减少及贫血等症状。长期接触苯、甲苯、二甲苯等环类芳烃会导致肝、脑及肾的损害。而且，环类芳烃大多属于致癌物质也在一些研究中得到了证实。因此，近年来欧洲一些国家已经对挥发性有机污染物的排放，制定了严格的排放标准。例如，在丹麦1991年的工业废气排放标准中⁽³⁾，对废气中二氯甲烷、苯、甲苯的排放浓度限值分别为 $0.1 \sim 0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1 \sim 5\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在中国，低浓度有机废气污染早已引起了我国政府的高度重视。1997年1月1日起开始实施的国家“大气污染物综合排放标准”（GB16297-1996）中对挥发性有机污染物的排放已做出了严格的规定，如苯、甲苯、二甲苯的最高允许排

放浓度分别为 $17\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $60\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $90\text{mg}/\text{m}^3$ 。国内有的省份对于有机废气污染严重的行业也制定了相应的排放标准，如福建省 1996 年就已颁布了针对“三苯”废气污染控制的“福建省地方制鞋工业大气污染物排放标准”（DB35/156 - 1996）。

对于高浓度工业有机废气的净化处理，目前已有如吸收法、吸附法和催化燃烧法等方法，但对于低浓度（ $< 5\text{g}/\text{m}^3$ ）有机废气的净化处理则难度很大，是世界上工业废气净化研究的一个难题⁽³⁻⁷⁾。

针对这类既无回收价值又严重污染环境的低浓度工业废气的净化处理，近年来人们研究开发了生物净化法，其技术实质就是利用微生物的生命活动对废气中的有害物质进行捕获、降解并转变成为简单的无机物（如 CO_2 和 H_2O ）及细胞质等⁽¹⁸⁹⁾。相关的工业应用实践表明，采用好氧微生物净化工业废气中低浓度有机污染物可以获得良好的净化效果，而且操作稳定性好、运行费用低、无二次污染⁽¹⁸⁸⁾。

作为国家高技术研究发展计划（863 计划）、国家自然科学基金、云南省自然科学基金、云南省重点科技攻关计划、昆明市重点科技计划等的资助项目，本研究以含有甲苯（挥发性有机污染物的代表物之一）的废气为对象，借鉴国外相关研究经验，1991 年起率先在国内开展了生物法净化低浓度有机废气的系统性研究工作，其目的是采用国内的微生物菌种，对生物膜填料塔净化低浓度有机废气的基本性能以及相关理论与工业应用问题进行研究，为在我国国内开展

这一方面的研究工作奠定基础。

1.1 生物法净化低浓度有机废气的国内外研究概况

生物净化方法以前多被应用于废水处理领域，已经约有 100 多年的历史，而研究利用微生物处理废气的历史则很短，最早是 1923 年德国的 Bach.H 提出了生物法处理恶臭气体的建议，1957 年 Pomeroy.R.D 在美国建造了第一套城市污水处理厂恶臭气体的生物法过滤净化装置⁽⁵⁾。比较广泛的研究是从 20 世纪 80 年代初荷兰和德国科学家将其应用于有机废气净化领域且获得良好效果后才开始的，随即引起了美国、日本和英、法等许多欧美国家的重视^(5,9~19,174~186)。自 20 世纪 80 年代末期起，这一方法已逐渐变成了世界工业废气净化研究的前沿热点研究课题之一。国外对这一技术的开发进程大致为：20 世纪 80 年代，基础开发研究；1990~1996 年，技术应用研究；1997 年以后，工业实用技术及装置的推广应用研究⁽¹⁹²⁾。

目前人们对工业废气中易于生化降解的链烃、烯烃等有机污染物，已有成功的生物净化方法，但对于净化处理废气中环烃、有机氯化物、有机硫化物（恶臭）等生化难降解的有机污染物，至今仍处在热点研究之中。当前世界上对这一方法的热点研究领域主要包括：（1）生化难降解的有机污染物的适用微生物菌种的优选与培养；（2）专用高效净化设备的研究；（3）净化过程动力学研究^(5~13,92~99,140~186)。