



宁平 编 著
易红宏
唐晓龙

工业废气 液相催化氧化净化技术

本书重点介绍了 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 、 PH_3 、 VOC_s 等污染物的液相催化氧化净化技术。本书叙述严谨，注意理论联系实际，具有工程特色。全书共8章，包括工业废气净化处理、 SO_2 液相催化氧化净化、 H_2S 液相催化氧化净化、 NO_x 液相催化氧化净化、 PH_3 液相催化氧化净化、挥发性有机物的液相催化氧化净化、生物液相催化氧化法、其他污染物液相催化氧化净化。为了方便读者查找资料，附有主要参考文献。与同类书比较，本书系统全面地介绍了大气中主要污染物的处理技术及融汇前沿成果。

本书可为从事环境废气治理工作人员、环境及化工等相关学科的科研设计单位提供参考，也可供有关专业师生教学参考。

ISBN 978-7-5111-0602-5



9 787511 106025 >

定价：68.00元

工业废气液相催化氧化净化技术

宁 平 易红宏 唐晓龙 编 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

工业废气液相催化氧化净化技术/宁平, 易红宏, 唐晓龙
编著. —北京: 中国环境科学出版社, 2012.5

ISBN 978-7-5111-0602-5

I. ①工… II. ①宁…②易…③唐… III. ①工业废
气—废气净化 IV. ①X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 106903 号

策划编辑 高速进
责任编辑 高速进
助理编辑 刘 杨
责任校对 扣志红
封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)
网 址 <http://www.cesp.com.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2012 年 5 月第 1 版
印 次 2012 年 5 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 21.25
字 数 490 千字
定 价 68.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前言

20 世纪以来,工业化不断推进,人类的物质生活水平不断提高,人类社会出现了前所未有的繁荣景象。同时环境污染、生态破坏等重大问题也随之出现,环境污染问题成为一个严重的社会问题,可能威胁人类未来的生存与发展,是 21 世纪人类关注的焦点之一。我国作为世界上最大的发展中国家,环境污染和资源紧缺问题日益困扰着社会、经济、环境的和谐发展。可持续发展不仅是我国的一项基本国策,也是 21 世纪人类社会共同面临的重要课题。

《工业废气液相催化氧化净化技术》一书编著者长期从事工业气体净化的科学研究、技术开发以及生产实践,积累了大量信息、知识、数据及实践经验。本书是编著者通过对我国近几年来液相催化氧化技术的总结,结合其科研团队的研究成果,参考国内外文献、专利的基础上而编写的。本书系统阐述了二氧化硫、硫化氢、氮氧化物、磷化氢、挥发性有机物的来源、危害及治理方法。全书共分为 8 章,内容包括工业废气的净化处理技术、 SO_2 的液相催化氧化净化技术、 H_2S 的液相催化氧化净化技术、 NO_x 液相催化氧化净化技术、磷化氢液相催化氧化净化技术、挥发性有机物的液相催化氧化净化技术、生物液相催化氧化法、其他污染物液相催化氧化净化技术。

本书编著主要遵循了以下原则:

- 主要讲述污染物的液相催化净化技术,并列举了该技术的相关实例;
- 注意引进当前的理论及科研成果;
- 本书既讲述了成熟的传统技术,又介绍了先进技术,同时结合工程实例,理论联系实际,有助于读者全面了解该领域的研究现状及其发展;
- 在内容上注重我国的废气治理现状,并突出液相催化净化技术的特点,结构简洁,所述内容详细,理论与实际相结合,并附有参考文献,可供读者查阅。

本书可为研究工业废气处理的科研人员、从事环境废气治理的工作人员、化学工程人员提供参考,也可供环境工程和环境科学相关的科研设计单位、环境咨询单位及相应专业的管理、设计作参考,并可作为大专院校相关专业师生教学参考书。

在本书的编写过程中,许多兄弟院校及研究单位给予了大力支持和帮助,在此致以衷心的感谢!由于编著者水平有限,如有缺点、错误,望读者特别是同行批评、指正。

目 录

1 工业废气的净化处理技术.....	1
1.1 颗粒与气溶胶污染物的净化处理技术.....	1
1.2 气态污染物的净化处理技术.....	3
2 SO ₂ 的液相催化氧化净化技术.....	26
2.1 概述.....	26
2.2 SO ₂ 常用净化技术.....	28
2.3 液相催化氧化净化 SO ₂ 技术.....	51
3 H ₂ S 的液相催化氧化净化技术.....	73
3.1 概述.....	73
3.2 H ₂ S 常用净化技术.....	75
3.3 液相催化氧化净化 H ₂ S 技术.....	92
3.4 液相催化氧化净化 H ₂ S 应用举例.....	100
4 NO _x 液相催化氧化净化技术.....	110
4.1 概述.....	110
4.2 NO _x 的治理方法.....	113
4.3 液相催化氧化法.....	139
4.4 液相催化氧化同时脱硫脱硝研究.....	145
5 PH ₃ 液相催化氧化净化技术.....	157
5.1 概述.....	157
5.2 PH ₃ 的治理方法.....	159
5.3 液相催化氧化净化技术原理.....	171
5.4 液相催化氧化技术净化 PH ₃ 应用举例.....	173

6 挥发性有机物的液相催化氧化净化技术.....207

6.1 概述207

6.2 挥发性有机物（VOCs）的治理方法209

6.3 液相催化氧化净化 VOCs 技术215

7 生物液相催化氧化法254

7.1 概述254

7.2 生物法处理废气技术254

7.3 生物液相催化氧化法处理废气259

8 其他污染物液相催化氧化净化技术.....293

8.1 HCN.....293

8.2 AsH₃.....302

8.3 CO.....304

8.4 HCl.....313

8.5 含氟气体319

参考文献.....326

1 工业废气的净化处理技术

1.1 颗粒与气溶胶污染物的净化处理技术

颗粒污染物控制技术常称除尘技术，其方法和设备种类很多，各具不同的性能和特点。在治理颗粒污染物时要选择一种合适的除尘方法和设备，除需考虑当地大气环境质量、颗粒物排放标准、设备的除尘效率及有关经济技术指标外，还必须了解尘的特性，如粒径、粒度分布、形状、密度、比电阻、亲水性、黏性、可燃性、凝集特性以及含尘气体的化学成分、温度、压力、湿度、黏度等。本节只简单概述除尘的基本方法、原理和特点。

1.1.1 机械式除尘器

机械式除尘器包括重力沉降室和旋风除尘器。

重力沉降是利用含尘气体中的颗粒受重力作用而自然沉降的原理，将颗粒污染物与气体分离的过程。通常在输送气体的管道中置入一段扩大部分，在此段扩大部分，气流由于截面的突然增大而减速，一定粒径的粒子即可从气流中沉淀下来。常用的设备为水平气流沉降室，分为单层重力沉降室和多层重力沉降室。

重力沉降室是空气污染控制装置中最简单的一种，其主要优点是结构简单，造价低，便于维护管理，压力损失小，可处理高温气体；其主要缺点是沉降小颗粒的效率低，一般只能除去粒径为 $50\mu\text{m}$ 以上的大颗粒，占地面积大。因此，重力沉降室主要用作高效除尘装置的初级除尘器。

旋风除尘是利用旋转的含尘气流所产生的离心力，将颗粒污染物从气体中分离出来的过程。含尘气体切向进入除尘器，在旋风除尘器内做连续旋转运动，颗粒获得较大的离心力，被抛到器壁上，碰撞跌落。尘粒沿器壁滑落到底部的灰斗内，而外旋气流在底部中心转而形成向上的反转流，后经排气管排出。

旋风除尘器具有结构简单，占地面积小，投资低，操作维修方便；压力损失中等，动力消耗不大，可用各种材料制造，能用于高温、高压及有腐蚀性气体，并可直接回收干颗粒物等优点，在工业上的应用已有一百多年的历史。旋风除尘器一般用来捕集粒径为 $5\sim 15\mu\text{m}$ 的颗粒物，除尘效率约达 80%。旋风除尘器的主要缺点是对捕集粒径小于 $5\mu\text{m}$ 颗粒的效率不高，一般作预除尘用。

1.1.2 湿式除尘器

湿式除尘器是利用水形成液网、液膜或液滴与尘粒发生惯性碰撞、扩散效应、黏附、扩散漂移、凝聚等作用，达到从废气中捕集、分离尘粒，并同时吸收气态污染物的目的。

其主要优点是：在除尘粒的同时还可去除某些气态污染物，除尘效率较高，投资比达到同样效率的其他除尘设备低，可以处理高温废气及黏性的尘粒和液滴，尤其适于处理高温、易燃、易爆气体。但存在的问题是能耗较大，废液和泥浆需要处理，金属设备易被腐蚀，在寒冷地区使用有可能发生冻结等。

湿式除尘设备式样很多，根据不同的除尘要求，可以选择不同类型的除尘器。目前，国内常用水膜除尘器、喷淋塔、文丘里洗涤器、冲击式除尘器和旋流板塔等。净化的气体从湿式除尘器排出时，一般都带有水滴。为了去除这部分水滴，在湿式除尘器后都附有脱水装置。

1.1.3 电除尘器

电除尘器的原理是利用高压电场使浮游在气体中的粉尘颗粒荷电，并在电场的驱动下做定向运动，从而从气体中分离出来。驱使粉尘做定向运动的力是静电力——库仑力，这是电除尘器（常称静电除尘器）与其他除尘器的本质区别。

电除尘器具有独特的性能与特点：它几乎可以捕集一切细微粉尘及雾状液滴，其捕集粒径范围为 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ ，粉尘粒径大于 $0.1\mu\text{m}$ 时，除尘效率可高达 99% 以上；由于电除尘器是利用库仑力捕集粉尘的，所以风机仅仅担负运送烟气的任务，因而电除尘器的气流阻力很小，约 $98\sim 294\text{Pa}$ ，即风机的动力损耗很小，尽管本身需要很高的运行电压，但是通过的电流却非常小，因此电除尘器所消耗的电功率亦很少，净化 $1\,000\text{m}^3$ 烟气大约耗电 $0.1\sim 3\text{kW}\cdot\text{h}$ ；此外，电除尘器使用范围广，从低温、低压至高温、高压，在很宽的范围内均适用，尤其能耐高温，最高可达 500°C 。电除尘器主要用于处理大气量的废气，而且处理的气量越大，其经济效益越明显。

电除尘器的主要缺点是设备造价偏高，钢材消耗量较大，除尘效率受粉尘比电阻的影响很大（最适宜捕集比电阻为 $1\text{万}\sim 500\text{亿}\Omega\cdot\text{cm}$ 的粉尘粒子），需要高压变电及整流设备。另外，电除尘器体积庞大、占地面积大。目前，电除尘器在冶金、化工、水泥、建材、火力发电、纺织等工业部门得到广泛应用。

1.1.4 过滤式除尘器

过滤除尘器是利用多孔过滤介质分离捕集气体中固体或液体粒子的净化装置。其一次性投资比电除尘器少，运行费用又比高效湿式除尘器低，因而被人们所重视。

目前在除尘技术中应用的过滤式除尘器可分为内部过滤式和外部过滤式。

颗粒层除尘器属于内部过滤式，它是以一定厚度的固体颗粒床层作为过滤介质。这种除尘器的最大特点是：耐高温（可达 400°C ）、耐腐蚀、滤材可以长期使用。除尘效率比较高，适用于冲天炉和一般工业炉窑。

袋式除尘器属于外部过滤式，即粉尘在滤料表面被截留。其性能不受尘源的粉尘浓度、粒度和空气量度变化的影响，对于粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的尘粒捕集效率可高达 98%~99%。近年来，随着清灰技术和新型材料的发展，过滤式除尘器在冶金、水泥、陶瓷、化工、食品、机械制造等工业和燃煤锅炉烟气净化中得到广泛应用。目前，国内使用的布袋除尘器中最长的达 12m ，直径近 300m ，总面积近万平方米，每小时可处理百万立方米废气。

无论是内部过滤式还是外部过滤式除尘器，其本身的滤料孔隙都是较大的，除尘效

率较低。它们的除尘机理是依靠过滤器运行一段时间后形成的所谓粉尘初层作为主要过滤层，而其本身的滤料层相当于是粉尘初层的骨架。一旦粉尘初层形成，过滤器的除尘效率即刻剧增。

1.2 气态污染物的净化处理技术

1.2.1 吸收法

吸收是重要的化工单元操作过程，也是气态污染净化的基本手段之一。在化工与化学处理工艺尾气和冶炼与燃烧烟气净化等方面有着广泛的应用。

1.2.1.1 基本原理

吸收法是将气体混合物中一种或多种有害组分溶解于选定的吸收液中，或者进一步与吸收液中的组分发生化学反应，使有害气体组分从气相转移到液相，从而使气体得到净化。通常气体不发生显著的化学转化而以物理溶解为主的过程，称为物理吸收，如用水吸收 CO_2 、 HCl 等；伴有显著化学反应的吸收过程则称为化学吸收，例如，用碱溶液吸收 SO_2 、 NO_x 、 H_2S 、 CO_2 ，或用各种酸吸收 NH_3 等。用固体吸收剂与被吸收组分发生化学反应而将其从气体中分离出来的过程，也属于化学吸收。

物理吸收所能达到的吸收程度取决于气液平衡，只要气相中有害气体的分压大于液相则可吸收，当二者分压趋近平衡时，过程的推动力很小，吸收速度很慢，因而在工程设计中要求操作的气相分压大于液相的平衡分压。在化学吸收过程中，吸收质与液相组分发生化学反应，有效地降低了溶液表面上被吸收组分的分压，增加了吸收过程动力，既提高了吸收速度，又降低了气相分压。此外，物理吸收和化学吸收都受气相扩散速度（或气膜阻力）和液相扩散速度（或液膜阻力）的影响，工程上常用加强气液两相的扰动来消除阻力。在大气污染控制工程中，由于气态污染物的浓度很低，而去除率要求很高，单纯的物理吸收一般不能满足净化的要求，因而大量采用化学吸收。

1.2.1.2 吸收剂

吸收剂性能的高低从根本上决定了吸收操作效果的好坏，因而要求吸收剂具有以下性能：

- 1) 吸收剂被吸收的气体有较高的溶解性，以提高吸收速率、减少吸收剂用量、缩小设备体积和降低能耗。
- 2) 选择性好，对被吸收组分有良好的吸收能力，对其他组分不吸收或吸收能力甚小。
- 3) 挥发性低、无毒、不易燃烧、化学稳定性好、凝固点低、不发泡、易再生、黏度低、比热容小。
- 4) 不腐蚀或腐蚀性很小，可以减少设备费用。
- 5) 价格便宜，容易得到。

完全满足上述要求的吸收剂是较难选到的，只能根据实际情况有所侧重地加以选择。从资源综合利用、避免或减轻二次污染角度来选择吸收剂，意义更大。

在工业废气净化中，最常用的吸收剂是水和碱溶液，其次是油类和某些价廉的溶剂等。

1.2.1.3 吸收设备

为了强化吸收过程，降低设备的投资和运行费用，吸收设备应满足以下基本要求：

- 1) 气液间有较大的接触面积和一定的接触时间；
- 2) 气液间扰动强烈，吸收阻力小，吸收率高；
- 3) 操作稳定，要有合适的操作弹性；
- 4) 气流通过时的压降要小；
- 5) 结构简单，制作维修方便，造价低廉；
- 6) 针对具体情况，要求具有抗腐和防堵能力。

最常用的吸收设备有填料塔板式塔、喷淋塔文丘里吸收器等。

1.2.1.4 吸收法应用

吸收法净化气态污染物，现已成功地用于以下几个方面：

- 1) 硫氧化物的脱除。主要用于烟道气，硫酸尾气，有色金属冶炼尾气等二氧化硫的脱除，脱除工艺多达近百种。
- 2) 氮氧化物的脱除。主要用于工业窑炉，硝酸生产、硝化过程、农药生产，金属表面硝酸处理等过程产生的氮氧化物的脱除。
- 3) 氟化物的脱除。用于电解铝和炼钢过程，化铁炉、磷肥生产玻璃烧制等工艺产生的氯化物的脱除。
- 4) 氯和氯化氢的脱除。
- 5) 除臭。

1.2.2 吸附法

吸附法可以脱除气态污染物，在污染气体净化中占有重要地位。它可以单独使用，也可和冷凝、焚烧或吸收等方法联合使用，其优点是：对浓度低、毒性大的有害气体具有很高的净化效率，并能有效地回收工艺原料，实现废物资源化。

1.2.2.1 基本原理

(1) 吸附的概念

用多孔性的固体处理流体混合物，使其中所含的一种或几种组分浓集在固体表面而与其他组分分开的过程称为吸附。被吸附的物质称为吸附质，吸附质所附着的物质称为吸附剂。根据吸附剂与吸附质之间作用力的性质，通常将吸附分为物理（范德华）吸附和化学（活性）吸附。

物理吸附是由于吸附剂与吸附质分子之间存在范德华引力而发生的，温度越低，吸附作用越强，往往有几层气体分子牢牢地吸附在固体表面上，同时释放出一般为 20kJ/mol 左右的吸附热。物理吸附过程是可逆的，当系统的温度升高或被吸附气体的压力降低时，被吸附的气体将从固体表面逸出，而并不改变吸附剂及吸附质分子原来的性状，这一过

程称为解吸。工业上的物理吸附操作正是利用这种可逆性进行吸附剂的再生和吸附质的回收。

化学吸附是由吸附剂与吸附质之间的化学键力所引起的，其吸附作用比物理吸附强，吸附热也高，一般为 $83.7 \sim 417 \text{ kJ/mol}$ 。化学吸附的速率随温度升高而显著加快，因而宜在吸附剂所能适应的较高温度下进行。受表面化学反应的影响，化学吸附对吸附质是不可逆的，有很强的选择性，吸附层总是单分子层或单原子层。

(2) 吸附过程

吸附方法的广泛应用促进了吸附理论的发展，为了阐述吸附过程的实质，专家学者相继提出了各种理论和学说，如唯位势论、BET 学说、毛细学说、凝聚学说、静电学说、电吸附学说和朗格谬尔 (Langmuir) 化学学说等。目前尚没有一种理论能概括各种吸附现象。

吸附的全过程可分为外扩散、内扩散、吸附和脱附四个过程。

外扩散过程是吸附剂外围空间的气体吸附质分子穿过气膜，扩散到吸附剂表面的过程，是吸附全过程的第一步。

内扩散过程是吸附质分子进入吸附剂微孔中并扩散到内表面的过程。

吸附过程是经过外扩散和内扩散到达吸附剂内表面的吸附质分子被吸附在内表面的过程。

脱附过程是部分被吸附的分子离开吸附剂的内表面和外表面，进入气膜层，并反扩散到气相主体中的过程。

(3) 吸附平衡

吸附过程是一种可逆过程，在吸附质被吸附的同时，部分已被吸附的物质由于分子的热运动而脱离固体表面回到气相中。当吸附速度与脱附速度相等时，就达到了吸附平衡。此时，吸附虽然仍在进行，但被吸附物质的量不再增加，可以认为吸附剂失去了吸附能力。为使吸附剂恢复吸附能力，必须使吸附质从吸附剂上解脱下来，这种过程称为吸附剂的再生。吸附法净化气态污染物应包括吸附及吸附剂再生的全部过程。

(4) 吸附量

在一定条件下单位质量吸附剂上所吸附的吸附质的量称为吸附量，用“ kg 吸附质/kg 吸附剂 ”来表示，也可以用质量分数表示。它是衡量吸附剂吸附能力的重要物理量，因此在工业上被称为吸附剂的活性。

吸附剂的活性有静活性和动活性两种表示。吸附剂的静活性是指在一定条件下，达到平衡时吸附剂的平衡吸附量。吸附剂的动活性是指在一定条件的操作条件下，吸附一段时间后，从吸附剂层流出的气体中开始出现吸附质的吸附量。

(5) 影响气体吸附的因素

影响吸附的因素很多，主要有操作条件、吸附剂和吸附质的性质、吸附质的浓度等。

1) 操作条件的影响。操作条件主要是指温度、压力、气体流速等。对物理吸附而言，在低温下对吸附有利，而对化学吸附过程，提高温度对吸附有利。从理论上讲，增加压力对吸附有利，但压力过高不仅增加能耗，而且在操作方面有更高的要求，在实际工作中一般不提倡。当气体流速过大时，气体分子与吸附剂接触时间短，对吸附不利。若气体流速小，处理气体的量相应变小，又会使设备增大。因此气体流速要控制在一定的范

围之内，固定床吸附器的气体流速一般控制在 $0.2 \sim 0.6 \text{ m}^3/\text{s}$ 范围内。

2) 吸附剂性质的影响。衡量吸附剂吸附能力的一个重要概念是“有效表面积”，即吸附质分子能进入的表面积。被吸附气体中总量随吸附剂表面积的增加而增加。吸附剂的孔隙率、孔径、颗粒度等均影响比表面积的大小。

3) 吸附质性质的影响。除吸附质分子的临界直径外，吸附质的相对分子质量、沸点和饱和性等也对吸附量有影响。如用同一种活性炭吸附类似的有机物时，吸附质相对分子质量越大、沸点越高，吸附量就越大。而对于结构和相对分子质量都相似的有机物，其不饱和性越高，则越易被吸附。

4) 吸附质浓度的影响。吸附质在气相中的浓度越大，吸附量也就越大。但浓度大必然使吸附剂很快饱和，再生频繁。因此吸附法不宜净化污染物浓度高的气体。

1.2.2.2 吸附剂

虽然所有的固体表面，对于流体都或多或少地具有物理吸附作用，但合乎工业需要的吸附剂，必须具备下面的几个条件：

1) 具有巨大的内表面，外表面往往仅占总表面的极小部分，可看做是一种极其疏松的固态泡沫。

2) 对不同的气体具有选择性的吸附作用。例如，木炭吸附 SO_2 或 NH_3 的能力较吸附空气大。

3) 吸附容量大。

4) 具有较好的机械强度、热稳定性以及化学稳定性。

5) 来源广泛、价格低廉，以适应对吸附剂日益增长的需要。

工业上广泛应用的吸附剂主要有四种：活性炭、活性氧化铝、硅胶和沸石分子筛。

活性炭：由各种含碳物质在低温下 ($< 500^\circ\text{C}$) 炭化，接着在高温下用蒸汽活化而得，常被用来吸附净化尾气中的有机蒸气、恶臭物质和某些其他有害气体。

活性氧化铝：含水氧化铝在严格控制的加热速度下，驱出水分，形成多孔结构而得到活化，可用于气体的干燥、石油气的脱硫以及含氟废气的治理。

硅胶：将硅酸钠溶液用酸处理，得到硅酸凝胶，再经老化水流后于 $115 \sim 130^\circ\text{C}$ 下干燥脱水而得，大量用于气体的干燥和烃类气体回收。

沸石分子筛：具有多孔骨架结构的硅铝酸盐结晶体。可吸附和储存大量的分子，吸附容量大；孔径大小整齐均一，且是一种离子型吸附剂，可以根据分子的大小和极性的不同进行选择性的吸附；沸石分子筛还能在较高的温度和低温下对一些极性分子保持很强的吸附能力。

1.2.2.3 吸附剂的再生

吸附剂的容量有限，当吸附剂达到饱和或接近饱和时，必须对其进行再生操作。常用的再生方法有升温再生、降压再生、吹扫再生、置换脱附和化学转化再生等。

1) 升温再生。根据吸附剂的吸附容量在等压下随温度升高而降低的特点，使热气流与床层接触直接加热床层，使吸附质脱附，吸附剂恢复吸附性能。加热方式有过热水蒸气法、烟道气法、电加热和微波加热法等。

2) 降压再生。再生时压力低于吸附操作的压力, 或对床层抽真空, 使吸附质解吸出来。再生温度可与吸附温度相同。

3) 吹扫再生。向再生设备中通入不被吸附的吹扫气, 降低吸附质在气相中的分压, 使其解吸出来。操作温度越高, 通气温度越低, 效果越好。

4) 置换再生。采用可吸附的吹扫气, 置换床中已被吸附的物质, 吹扫气的吸附性越强, 床层解吸效果越好。

5) 化学再生。向床层中通入某种物质使其与被吸附的物质发生化学反应, 生成不易被吸附物质而解吸下来。

1.2.3 生物法

废气的生物处理是利用微生物的生命过程把废气中的气态污染物分解转化成少或甚至无害物质。自然界中存在各种各样的微生物, 几乎所有无机的和有机的污染物都能转化。生物处理不需要再生和其他高级处理过程, 与其他净化法相比, 具有设备简单、能耗低、安全可靠、无二次污染等优点, 但不能回收利用污染物质。

1.2.3.1 基本原理

在适宜的环境条件下, 微生物不断吸收营养物质, 并按照自己的代谢方式进行新陈代谢活动。废气中生物处理正是利用微生物新陈代谢过程中需要营养物质这一特点, 把废气中的有害物质转化成简单的无机物如二氧化碳、水, 以及细胞物质等。

1.2.3.2 微生物降解污染物的过程

由于微生物将废气中的有害物质进行转化的过程在气相中难以进行, 所以废气中气态污染物首先要经气相转移到液相或固体表面的液膜中的传质过程, 然后污染物才在液相或固体表面被微生物吸附降解。

按照 Ottengraf 提出的生物膜理论, 生物法净化处理工业废气一般要经历以下四个步骤 (图 1-1)。

- 1) 废气中的污染物首先同水接触并溶解于水中 (由气膜扩散进入液膜);
- 2) 溶解于液膜中的污染物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;
- 3) 微生物将污染物转化为生物量、新陈代谢副产品或者 CO_2 、水等;
- 4) 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。

气态污染物的生物处理过程也是人类对自然过程的强化和工程控制, 其过程的速率取决于: ①气相向液固相的传质速率 (与污染物的理化性质和反应器的结构等因素有关); ②能起降解作用的活性生物质量; ③生物降解速率 (与污染物的种类、生物生长环境条件、控制作用有关)。表 1-1 列出了各种气态污染物的生物降解效果。

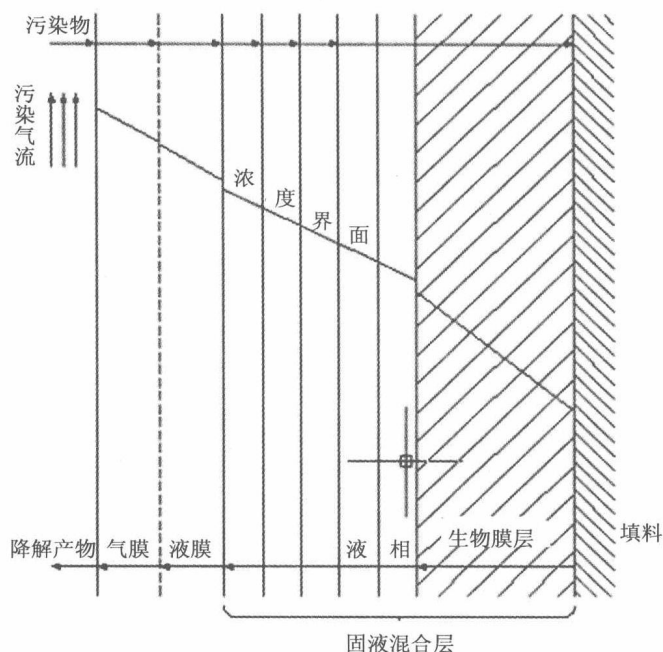


图 1-1 生物法净化工业废气的传质降解模型

表 1-1 微生物对各种气态污染物的生物降解效果

化合物	生物降解效果
甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、丁醇、四氢呋喃、甲醛、乙醛、丁醛、三甲胺	非常好
苯、丙酮、乙酸乙酯、苯酚、二甲基硫、噻吩、甲基硫醇、二硫化碳、酰胺类、吡啶、乙腈、异腈类、氯酚	好
甲烷、戊烷、环己烷、乙醚、二氯甲烷	较差
1,1,1-三氯甲烷	无
乙炔、异丁烯酸甲酯、异氰酸酯、三氯乙烯、四氯乙烯	不明

1.2.3.3 废气生物处理的微生物

按照获取营养的方式不同，用于污染物生物降解的微生物有两大类：自养菌和异养菌。自养菌可以在无有机碳和氧的条件下，以光和氨、硫化氢、硫和铁离子等的氧化获得必要的能量，而生长所需的碳则由二氧化碳通过卡尔文循环提供，因此它特别适合于无机物的转化。由于自养菌的能量转换过程缓慢，导致其生长速率也非常慢，其生物负荷不可能很大，因此对无机气态污染物采用生物处理方法比较困难，仅有少数工艺找到了适当种类的细菌，如采用硝化、反硝化及硫酸菌等去除浓度不太高的臭味气体硫化氢、氨等。异养菌则是通过有机化合物的氧化来获取营养物质和能量，适合进行有机物的转化，在适当的温度、酸碱度和有氧的条件下，该类微生物能较快地完成污染物的降解。事实上，国内外广泛应用的是异养菌降解有机物如乙醇、硫醇、酚、甲酚、吡啶、脂肪酸、

乙醛、胺等。

特定的微生物群落具有特定的污染物处理对象。在某些情况下，起净化作用的多种微生物在相同条件下均可正常繁殖。因此，在一个装置内可同时处理含多种污染物的气体。

在废气生物处理的系统中，微生物是工作的主体，只有了解和掌握微生物的基本生理特性，筛选、培育出优势高效菌种，才能获得较好的净化效果。以一种物质作为目标污染物的微生物菌种一般是通过污泥驯化或培养的方法来进行（表 1-2）。

表 1-2 用于大气污染控制的一些微生物菌属

种类微生物	目标污染物	举例
假单胞菌属（Pseudomonas）	小分子烃类	乙烷
诺卡式菌属（Nocardia）	小分子芳香族化合物	二甲苯、苯乙烯
黄杆菌属（Flavobacterium）	氯代化合物	氯甲烷、五氯苯酚
放线菌属（Actinomyces）	芳香族化合物	甲苯
真菌（Fungi）	聚合高分子	聚乙烯
氧化亚铁硫杆菌（T.ferrooxidans）	无机硫化物	二氧化硫、硫化氢
氧化硫硫杆菌（T.thiooxidans）	有机硫化物	硫醇（RSH）

而对于含有复杂的、多种污染成分的目标污染物，则必须用混合培养的方法，驯化、培育出分工、协作的微生物菌群来完成污染物的降解任务。

1.2.3.4 影响生物净化废气的主要因素

生物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）、湿度、pH、溶解氧浓度、温度和污染物的浓度等。

（1）填料

对所有类型的生物净化器而言，理想的填料应是良好的传质和发生化学转化的场所，具有以下性质：

- 1）最佳的微生物生长环境：营养物、湿度、pH 和碳源的供应不受限制；
- 2）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；
- 3）一定的结构强度：防止填料压实，否则会使压降升高、气体停留时间缩短；
- 4）高水分持留能力：水分是维持微生物活性的关键因素；
- 5）高孔隙率：使气体有较长的停留时间；
- 6）较低的体密度：减小填料压实的可能性。

常用的堆肥、泥煤等填料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% 的填料直径大于 4mm。

（2）温度

温度是影响微生物生长的重要因素。任何微生物只能在一定温度范围内生存，在此

温度范围内微生物能大量生长繁殖。根据微生物对温度的依赖，可以将它们分为低温性（<25℃）、中温性（25~40℃）和高温性（>40℃）微生物。在适宜的温度范围内，随着温度的升高，微生物的代谢速率和生长速率均可相应提高，但高于最高生长温度后，微生物停止生长，甚至最终死亡。因此，需根据微生物种类选择最适宜的温度。通常，用于有机物和无机物降解的微生物均是中温、高温菌占优势。一般情况下，生物处理可在 25~35℃ 进行，很多研究表明，35℃ 是很多好氧微生物的最佳温度。

温度除了改变微生物的代谢速率外，还能影响污染物的物理状态，使得一部分污染物发生固—液、气—液相转换，从而影响生物净化效果。如：温度的提高，会降低污染物特别是有机污染物在水中的溶解以及在填料上的吸附，从而影响气相中污染物的去除。

(3) pH

微生物的生命活动，物质代谢都与 pH 有密切联系，每种微生物都有不同的 pH 要求。大多数细菌、藻类和原生动物对 pH 的适宜范围为 4~10，最佳 pH 为 6.5~7.5。表 1-3 列出了几种常用微生物的适宜温度和 pH 范围。

表 1-3 几种微生物适宜的温度和 pH

微生物	假单胞菌	环状菌属	硫氧氧化杆菌	硫杆菌	放线菌 S ₂
温度/℃	25~35	30~35	27~33	25~30	20~30
pH	6.5~7.5	7.0~8.0	6.8~7.6	5.5~7.5	7.0~8.0
最适宜 pH	7.0	7.5	7.0	7.0	7.0

(4) 溶解氧

根据微生物的呼吸与氧的关系，微生物可分为好氧微生物、兼性厌氧（或兼性好氧）微生物和厌氧微生物。

好氧微生物需要供给充足的氧。氧对好氧微生物具有两个作用：①在呼吸中氧作为最终电子受体；②在甾醇类和不饱和脂肪酸的生物合成中需要氧。充氧的效果与好氧微生物的生长量呈正相关性，氧供应量的多少根据微生物的数量、生理特性、基质性质及浓度综合考虑。

兼性微生物具有脱氢酶也具有氧化酶，既可在无氧条件也在有氧条件下存在。在好氧生长时氧化酶活性强，细胞色素及电子传递体系的其他组分正常存在，而在无氧条件下，细胞色素及电子传递体系的其他组分减少或全部丧失，氧化酶不活动，一旦通入氧气，这些组分的合成很快恢复。

厌氧微生物只有在无氧条件下才能生存，它们进行发酵或无氧呼吸。因此在其进行生物处理过程中要尽可能保持无氧状态。

(5) 湿度

在生物过滤处理废气中，湿度是一个重要的环境因素。首先，它控制氧的水平，决定是好氧还是厌氧条件。如果滤料的微孔中 80%~90% 充满水，则可能是厌氧条件。其次，大多数微生物的生命活动都需要水，而且只有溶解于水相中的污染物才可能被微生物所降解。

如果填料的湿度太低，将使微生物失活，填料也会收缩破裂而产生气流短流；如填