

气态污染物的生物净化技术及应用

羌 宁

(同济大学环境工程学院, 上海 200092)

摘要 生物法净化废气通常可分为生物洗涤、生物过滤及生物滴滤等几种形式。不同组成及浓度的废气有其各自合适的生物净化方式。与传统的吸收、吸附及焚烧法相比, 生物法净化废气具有费用低, 无二次污染等特点。早期的生物废气净化技术主要用于脱臭, 近来开始应用于化工等行业排放的挥发性有机废气的净化。在德国、荷兰及日本等国已有近千套生物净化装置投入运行。

关键词 生物净化, 气态污染物, 生物过滤, 生物洗涤, 生物滴滤。

生物降解处理污染物的技术已广泛应用于废水处理工程中。近来, 在国外用生物法去除气体中污染物(主要为挥发性有机污染物)的工艺也越来越为人们所关注。在德国、荷兰及日本等国的脱臭及近几年的有机废气净化实践中已有成功地采用生物法的实例, 约有近千座装置投入实际运行^[1-3]。国内在生物法去除气态污染物方面还处于起步阶段, 仅同济大学等单位进行了尝试。与传统的气态污染物净化方法如吸收、吸附、焚烧法相比, 气态污染物的生物净化方法具有设备简单、运行费用低、较少形成二次污染等优点, 尤其在处理低浓度(几千 mg/m³ 以下)、生物可降解性好的气态污染物时更显其经济性。以下介绍并探讨气态污染物生物净化技术的原理、典型工艺, 研究与应用及发展趋势。

1 生物法净化气态污染物的原理

气态污染物的生物净化过程的实质是利用微生物的生命活动将废气中的有害物质转化为简单的无机物如二氧化碳、水等及细胞质。由于这一过程在气相中难以进行, 所以废气生物净化过程与废水的生物处理过程的最大区别在于: 气态污染物首先要经历由气相转移到液相或固相表面的液膜中的传质过程, 然后污染物才在液相或固相表面被微生物吸附降解。

用来进行气态污染物降解的微生物也分为自养菌和异养菌 2 类。自养菌可在无有机碳和氮的条件下靠硫化氢、硫和铁离子及氨的氧化获得能量, 其生存所必需的碳由二氧化碳通过卡尔文循环提供。自养菌适于进行无机物转化, 但由于新陈代谢活动较慢, 其生物负荷不可能很大, 应用上有一定的困难。但在浓度不太高的脱臭场合还是采用了硝化、反硝化及硫酸菌等来转化硫化氢及氨。异养菌则是通过有机物的氧化来获得营养物和能量, 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, 此类微生物能较快地完成污染物降解。

微生物的种类繁多, 几乎所有的有机和无机污染物都能被转化。目前适合于生物处理的气态污染物主要有乙醇、硫醇、酚、甲酚、吡啶、脂肪酸、乙醛、酮、二硫化碳、氨和胺等。同废水的生物处理一样, 特定的待处理成分都有其特定的适宜处理的微生物群落。在某些情况下, 起净化作用的多种微生物在相同的条件下均可正常繁殖, 因此在一个装置里可同时处理含多种成分的气体。微生物的降解过程是一个自然的过程, 人类所进行的技术开发不外是强化和优化该过程, 主要是从强化传质和控制有利于转化反应过程的条件两方面着手。

收稿日期: 1995-10-08

2 废气生物处理的工艺研究与应用

在废气生物处理中,微生物的存在形式可分成悬浮生长系统和附着生长系统 2 种. 悬浮生长系统即微生物及其营养物质存在于液体中,气体中的污染物通过与悬浮液接触后转移到液体中从而被微生物所降解,其典型的形式有喷淋塔、鼓泡塔及穿孔板塔等生物洗涤器. 而附着生长系统中微生物附着生长于固体介质上,废气通过由介质构成的固定床层时被吸附、吸收,最终被微生物所降解,其典型的形式有土壤、堆肥等材料构成的生物滤床. 生物滴滤则同时具有悬浮生长系统和附着生长系统的特性.

2.1 悬浮生长系统工艺及设备(生物洗涤)

如前所述,废气生物处理过程是由吸收或吸附加生物降解反应 2 部分所组成. 当气相的传质速率大于生化反应速率时,可视其为一慢反应化学吸收过程. 此时一般可采用悬浮生长系统工艺,如液相停留时间较长的鼓泡型反应器,也可采用喷淋筛板塔加上生化反应器的组合. 生化反应器可以是敞开槽或封闭容器,也可置于吸收装置的底部. 采用鼓泡型反应器时气体的压降较大,但可省去循环泵及生化反应器的供氧装置,它适用于废气量较小的场合. 日本的一家污水处理厂^[4]用含有臭气的空气作为曝气空气送入曝气槽,同时进行废水和含臭气体的处理,取得了良好的效果. 曝气池水深 4.6 m, MLSS 6000 mg/L, 脱臭效率达 99%. 通常曝气脱臭效率与 pH、溶解氧、活性污泥中悬浮固体含量及曝气强度有关. 曝气强度一般取为 $0.1 \sim 1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$.

喷淋型生物处理废气装置为多孔板塔式结构. 含微生物的水从塔顶喷淋而下,含有机污染物的气体与液体接触后从塔顶排出. 日本一铸造厂^[4,5]采用此法处理含有胺、酚和乙醛等污染物的气体. 设备由两段吸收塔、生物反应器及辅助装置组成. 第 1 段中,废气中的粉尘和碱性污染物被弱酸性吸收剂去除;第 2 段中,气体与微生物悬浮液接触,每个吸收器配一个生物反应器,用压缩空气向反应器供氧,当反应器效

率下降时则由营养物储槽向反应器内添加特殊营养物. 装置运行十多年来一直保持较高的去除效率. 与鼓泡法处理相比,喷淋法的设备处理能力大,可达到 $60 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$,从而大大减少了处理设备的体积. 喷淋净化气态污染物的影响因素与鼓泡法基本相同.

生物洗涤方法可通过增大气液接触面积如鼓泡法中加填料,以提高处理气量;或在吸收液加某些不影响生物生命代谢活动的溶剂,以利于气体吸收,达到去除某些不溶于水的有机物的目的.

2.2 附着生长系统(生物滤床)

图 1 为生物滤床系统示意图,含污染物的气体在增湿后进入生物滤床,通过滤层时污染物从气相转移到生物层并被氧化. 最初的生物滤床采用的过滤介质为土壤,随后采用含微生物量较高的堆肥等为滤质. 近来又开始采用工程材料如活性炭为滤料的研究^[6,7].

2.2.1 土壤法

土壤法是利用土壤中的胶状颗粒的吸附作用,将废气中的气态污染物浓缩到土壤中,再利用土壤中的微生物将污染物转化. 日本自 1967 年以来开展了大量的土壤脱臭研究,用于家禽、皮革厂、食品加工厂、制药厂、污水厂的恶臭气体净化. 在德国、荷兰等国也建立了不少土壤净化装置. 文献[8]表明:土壤法能有效地去除烷烃化合物如丙烷、异丁烷等,对酯及乙醇等生物易降解物质的净化效果更佳. 所用土壤以地表沃土尤其是火山性腐殖土为好. 因为,① 其具有较好的通气性和适度的通水和持水能力,且具有一定的缓冲性,为微生物的生命活动提供了一个良好的环境;② 从地表至 300—500 mm 的土层中大量存在着细菌、放线菌、霉菌、原生动物、藻类及其他微生物,每 g 沃土中可达数亿个,其中的藻类能助长细菌繁殖,细菌又是原生动物的饲料,这些微生物构成一个较稳定的群落生物系统,具有较强的分解有机物的能力. 土壤中微生物生活的适宜条件是:温度 278—303 K,湿度 50%—70%,pH 值 7—8. 土壤中还可加入改良剂来改进土质. 土壤滤层材

料一般的混合比例是：粘土 1.2%，有机质沃土 15%，细砂土 53.9%，粗砂 29.6%，滤层厚度为 0.4—1 m 不等，通气速度取值范围为 0.1—1 m/min. 土壤脱臭装置结构如图 2 所示. 在底部主风管引入废气并配以布气支管，再配以一定级配的布气系统以保证废气均匀通过土壤而得到净化. 为保证布气均匀与防止布气孔堵塞，在国外出现了专利的布气产品^[9].

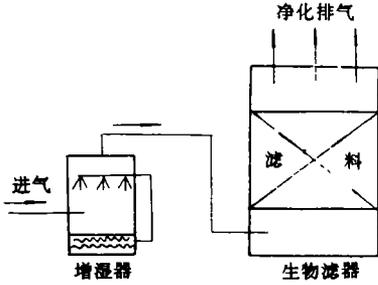


图 1 生物滤床系统示意图

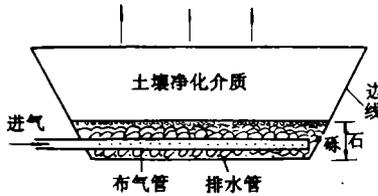


图 2 土壤脱臭装置结构示意图

土壤处理法的优点是设备简单，运转费用低，维护管理方便，在土壤上还可以种植花草进行绿化. 缺点是占地面积大，开放式的场地在大雨天会由于土壤通气性的恶化而降低处理效果.

2.2.2 堆肥法

以污水处理厂的污泥、城市垃圾、动物粪便等有机废物为原料，经好氧发酵得到的熟化堆肥中生存着许多微生物，因此可以象土壤那样用作脱臭的滤料. 堆肥脱臭装置流程同土壤法相类似，它利用泥炭、堆肥、木屑、植物枝叉等为滤材，彼此相互混合形成一种有利于气体通过的疏松结构即堆肥层. 堆肥是微生物繁殖最适宜的场所. 由于堆肥中的微生物要比土壤中多，故去除效果要比土壤法好，气固接触时间只需

30 s，而土壤法则需 60 s 以上. 德国一堆肥场^[10]进行的净化实验数据表明：当单位生物滤层气体负荷为 $60 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ ，气体在滤层中的平均停留时间为 24 s，气体浓度可由 230 mg/m^3 (有机碳计)降至 8.3 mg/m^3 ，去除率达 96.4%. 研究结果还表明^[8]：利用堆肥法处理含乙醇或苯乙烯蒸气 1500 mg/m^3 的废气，在停留时间为 1—1.5 min 时，净化率达 95%. 因而与土壤法相比，其占地面积可大大缩小. 但由于堆肥是由可生物降解的物质所构成，因而寿命有限，运行 1—5 年后就必须更换滤料. 开放式的堆肥处理系统也同样受气候等自然因素的影响. 近几年来，为克服开放式系统的缺点并增强过程的控制能力，欧美等一些国家开发了许多封闭式的生物过滤器产品.

2.3 生物滴滤床

图 3 为生物滴滤床系统，与图 1 比较可以看出，生物滴滤床与生物滤床的最大区别是在其填料上方喷淋循环水. 而与喷淋塔相比，生物滴滤床增设了附着有微生物的填料，设备内除传质过程外还存在很强的生物降解作用. 净化气态污染物的生物滴滤床与废水处理生物滤池相似，其支持滤料一般为陶瓷或塑料，若设计得当则这些系统既能保证较高的生物体浓度又能提供很大的传质面积，且压降较小，运行费用也不高.

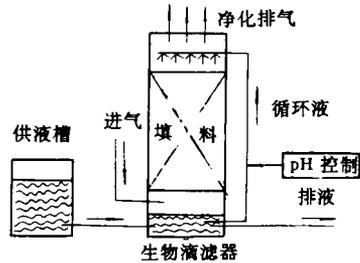


图 3 生物滴滤床系统示意图

滴滤床在开始运行时，只在循环液中接种微生物，但很快就会在滤料表面形成微生物膜层. 循环液的 pH 很易于被监测并可通过自动酸碱添加设施进行调节. 而生物滤床的 pH 控制则主要通过装填料时投配适当的固体缓冲剂来完

成。一旦缓冲剂耗竭则需更新或再生滤料。因此生物滴滤床较生物滤床在处理卤化烃、含硫、含氮等通过微生物转化会产生酸性代谢产物的污染物时更有效。从控制的角度看,生物滴滤床较生物滤床可操作性好,可通过对循环液的控制强化传质与降解过程,因而对高污染负荷的废气的处理效率要好于生物滤床。在废气停留时间 30 s 和处理效率 90% 时,其处理苯乙烯的能力较生物滤床高 2 倍;处理含苯蒸气其负荷可为生物滤床的 3 倍^[8]。由于生物滴滤床的操作要求高,运行费也较大,目前在气态污染物净化方面的应用尚少于生物滤床。

3 生物净化废气的现状与展望

生物净化废气最初用于脱臭,近几年开始应用于化工厂排气及其他气态污染物的净化^[11,12]。不同成分、浓度及气量的气态污染物各有其合适的有效生物净化系统。净化气量较小、浓度较大且生物代谢速率较低的污染气体时,可采用以鼓泡塔和穿孔板塔为设备的生物洗涤系统,但系统的压降较大。对于易溶的污染气体,可采用生物喷淋洗涤器。对于气量大,浓度低的场合可采用生物滤床的方式,其压降较小且运行操作十分简单。而对于负荷较高以及污染物降解后会生成酸性物质的则采用生物滴滤床为好。在目前的废气生物净化实践中以运行操作简单的生物滤床系统使用得最多。除开放式系统外,德国等国的许多公司还生产封闭式的生物滤床装置以有利于过程的控制和监测。

通过采用堆肥、泥炭及近来正在研究开发的细胞固定化技术,大大增加了单位体积内的微生物浓度,为高负荷处理提供了可能性。通过湿度、温度、pH 等环境因素的控制可使微生物处于最佳生长状态,从而提高了污染物的转化率。而通过合适的支撑材料的选择可有效地改善气流条件,增强传质能力。随着人们对生物净化废气这一经济有效的处理工艺认识的加深,及对各类气态有机污染物净化要求的提高,原先被认为操作要求较高而应用不多的生物滴滤床等形式的处理系统将因其处理能力大,工况易于调节等特点而越来越受到重视。

参 考 文 献

- 1 Dawson D S. *Water Environ. Res.*, 1993, **65**(4): 368
- 2 Leson G et al. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1991, **41**(8): 1045
- 3 Bohn H. *Chem. Eng. Prog.*, 1992, **88**(4): 34
- 4 岡田和夫. *産業と環境*. 1989, **16**(12): 76
- 5 岡田和夫. *公害と対策*. 1985, **21**(12): 69
- 6 Hodge D S et al. *Environ. Prog.*, 1994, **13**: 167
- 7 Liu P K T et al. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1994, **44**(3): 299
- 8 Togna A P et al. *Environ. Prog.*, 1994, **13**(2): 94
- 9 Eitner D, Gethke H G. At the 80 th Annual meeting of APCA. New York US. June 21—26 1987: 87—95A. 6
- 10 布拉沃尔 H, 瓦尔玛 Y. B. G.. *空气污染控制设备*. 北京: 机械工业出版社, 1985: 222
- 11 Fouhy K. *Chem. Eng.*, 1992, **99**(12): 41
- 12 Matin A M et al. *Chem. Eng. Prog.*, 1992, **88**(12): 53

copper in the solution reacted with T(4-MOP)PS₄ to form Cu-T(4-MOP)PS₄. Acidifying about pH2.3 by dilute hydrochloric acid, the solution was determined by spectrophotometry. The content of S²⁻ in the sample was calculated. The effect of interference ions was studied. The Beer's law is obeyed in the range of 0—0.20 μg/ml. The correlation coefficient is 0.9995 and the recoveries of sulfide are in range of 94.02%—100.8%. The proposed method was used to determine the soluble sulfide in waste water and the results are agreed with the standard method.

Key words: copper, T(4-MOP)PS₄, sulfide, spectrophotometry.

Simultaneous Determination of Zinc and Copper With Derivative Spectrophotometry. Liu Guang-dong et al. (Dept. of Chem. Eng., University of Petroleum, Dongying 257062); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 75—76

In this paper the simultaneous determination of zinc and copper with 5-Br-PADAP at pH8.5 by using derivative spectrophotometry has been studied. The molar derivative absorption coefficients of zinc and copper are 3.0×10^5 and 1.0×10^5 respectively. The interference of overlapped spectra was overcome. Satisfactory results were obtained in the determination of zinc and copper in hair.

Key words: 5-Br-PADAP, derivative spectrophotometry, zinc, copper, determination, hair.

Principles and Methods to Assess the Relative Sensitivity of Ecosystems to Acidic Deposition. Hao Jiming et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 77—80

The conceptions of sensitivity, the absolute sensitivity and the relative sensitivity of ecosystems to acidic deposition have been described. Also an approach to assess the absolute sensitivity of water and soil to acidic deposition has been developed. According to the comparison of each ecological factor's buffering ability to acidic deposition, a basic principle to establish a method to assess the relative sensitivity of ecosystems to acidic deposition has been provided. Besides, the article

had an introduction to the established assessment methods and their recent development.

Key words: acidic deposition, ecosystems, sensitivity.

Dissertation on Environmental Immigration. Xu Jiang, Ouyang Ziyuan et al. (State Key Laboratory of Environ. Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 81—86

Because of environmental degradation, some areas have arisen a kind of new special type of immigration—environmental immigration. Environmental immigration is the inevitable outcome of the contradiction between population growth and environmental capacity. The concept, factors and essence of environmental immigration initially were studied in this article, and an example of environmental immigration in Guangxi Province, China, was given.

Key words: environmental immigration, population, environmental capacity.

Technique and Application of Biological Treatment of Gaseous Emissions. Qiang Ning (School of Environ. Eng., Tongji University, Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 87—90

Three biological processes to treat waste gases are the bioscrubber, the biofilter and the biotrickling. Selecting the best biological processes suited for one particular application depends on the contaminant concentration, stream composition etc. The biological treatment of gaseous emissions offers an inexpensive and environmentally safe alternative to conventional air treatment technologies such as absorption, adsorption and incineration. At first, the biological treatment of gaseous emissions are used to deodorize, and more recently, to remove volatile organic compounds from waste gases emitted from chemical processes of industries. In Germany, Netherlands and Japan, there are nearly 1000 biological gaseous treatment systems in service.

Key words: biological treatment, gaseous emissions, biofilter, bioscrubber, biotrickling.