

生物过滤塔甲苯降解性能研究

李国文¹, 胡洪营^{1, 2}, 郝吉明¹, 马广大³ (1. 清华大学环境工程系, 北京 100084; 2. 清华大学环境模拟与污染控制国家重点实验室; 3. 西安建筑科技大学, 西安 710054)

摘要: 在空塔气速 0.7 ~ 3.5 cm/h、停留时间 30s ~ 80s 的试验范围内, 选取柱状活性炭为滤料, 选择甲苯为 VOCs 代表, 研究过滤塔甲苯生物降解性能, 分析浓度、流量以及湿含量对降解能力的影响, 建立 VOC 生物降解模型并予以验证。运行试验表明, 滤料微生物活性较强, 对甲苯有较强的降解能力; 菌落分析表明, 在甲苯生物降解过程中, 起主要作用的是真菌、杆菌和芽孢杆菌, 其中芽孢杆菌为优势菌种。

关键词: 甲苯; 过滤塔; 生物降解

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-05-0031

Biological Removal of VOCs Emissions

Li Guowen¹, Hu Hongying^{1, 2}, Hao Jiming¹, Ma Guangda³ (1. Dept. of Envir. Sci. & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084 China; 2. State Key Lab of Environment Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084; 3. Dept. of Envir. Sci. & Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055)

Abstract: The designed test conditions were following: vacancy velocity was from 0.7 cm/s to 3.5 cm/s, retention time was from 30s to 80s. Column activated carbon was selected as the filler of the reactor and toluene was taken as representative of VOCs. The biodegradation of toluene using biofilter reactor and the influence of concentration, flow and humidity on the toluene removal were investigated and the removal model was set up. The experimental results showed that the biofilter reactor had higher toluene removing ability. The observation of biotic community demonstrated that the microbes consisted of fungi, bacillus and spore bacillus. Of them spore bacillus was dominant.

Key words: toluene; filter reactor; biodegradation

生物滤塔降解 VOCs 废气是近年来发展起来的新型的空气污染控制技术, 与传统处理工艺相比, 具有设备简单、投资少、运行费用低、处理彻底、无二次污染等优点^[1, 2]。本研究选取柱状活性炭为滤料, 选择甲苯为 VOCs 代表, 研究过滤塔甲苯生物降解性能, 为该法在 VOCs 净化领域提供依据。

1 运行工况及实验结果

工艺流程见图 1。甲苯气体由塔顶进入过滤塔, 在流动过程中与已接种挂膜的生物滤料接触而被净化, 净化后的气体由塔底排出。定期在塔顶喷淋营养液, 为滤料微生物提供养分。水分并调整 pH 值, 营养液呈非连续相, 其流向与气体流向相同。用气相色谱仪测定甲苯浓度, CO₂ 测定仪分析 CO₂ 生成浓度, 以定量分析过滤塔生物降解性能。

实验条件: 温度 20℃ ~ 28℃, 气体流量 0.25 m³/h ~ 0.5 m³/h, 空塔气速 0.7 cm/s ~ 3.5 cm/s, 停留时间 30s ~ 80s, 相对湿度 40% ~ 60%, 喷淋液 pH = 7.0 ~ 8.0。滤塔甲苯、CO₂ 运行曲线和浓度分布曲线见图 2。在滤塔运行初期, 活性炭为干态, 对甲苯的去除以吸附为主(吸附容量: 0.179 kg/kg, 传质区高度: 12.7 cm)^[3]; 当活性炭吸附饱和后, 用水(无营养、无菌种)加湿, 研究滤塔湿态吸附情况, 从图 2 可知, 加湿初期, 滤塔出口浓度大于进口浓度, 这是由于水分子与甲苯分子竞争占据了部分活性炭表面引起活性炭解吸, 同时甲苯微溶于水所致, 随着运行时间的推移, 进、出口浓度趋于一致, 表明在湿态无微

基金项目: 清华大学研究基金资助项目
作者简介: 李国文(1968 ~), 男, 工学博士, 现在清华大学环境工程系从事博士后研究工作, 主要研究领域为大气污染控制。
收稿日期: 2000-09-18

生物作用条件下,甲苯在活性炭表面的氧化还原量很小,刚接种微生物后,生物膜尚未完全形成,对甲苯的降解能力很弱,此时 CO_2 生成量很少,随着生物膜的生长,生物降解作用逐渐增强,320h后,系统达到稳态,此时甲苯去除率大于95%,甲苯出口浓度低于 60 mg/m^3 , CO_2 浓度维持在 2700 mg/m^3 左右.

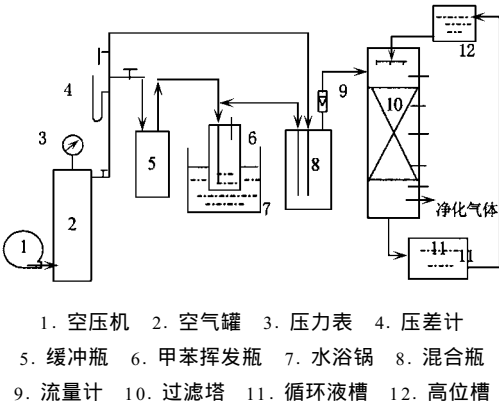


图1 生物过滤塔的工艺流程及实验装置

Fig.1 Biofilter schematic

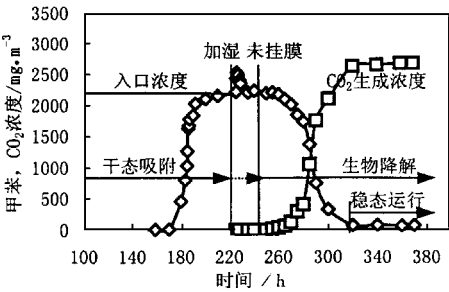


图2 过滤塔甲苯吸附-生物降解曲线

Fig.2 Toluene & CO_2 profile

2 生物过滤塔降解性能影响因素分析

2.1 入口浓度对降解性能的影响

入口气体甲苯浓度对过滤塔降解能力的影响如图3、4、5所示.

由图3可知,随着入口气体浓度增加,过滤塔甲苯的净化效率呈下降趋势,当入口浓度低于 2000 mg/m^3 时,净化效率保持在95%以上.图4表明,当浓度低于 5000 mg/m^3 时,体积降解速率随浓度增加而增加;而当入口浓度大于 10000 mg/m^3 时,体积降解速率随入口浓度的

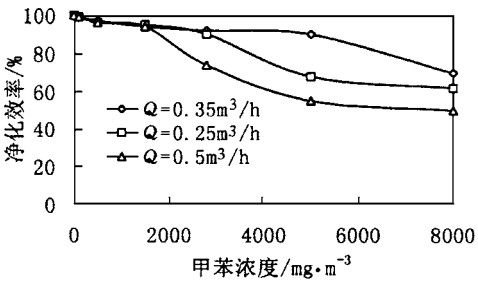


图3 浓度对净化效率的影响

Fig.3 Effect of influent to elimination efficiency

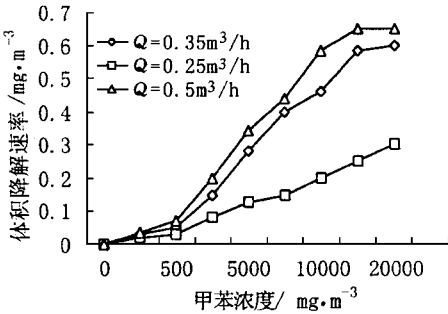


图4 浓度对去除能力的影响

Fig.4 Effect of influent to elimination capacity

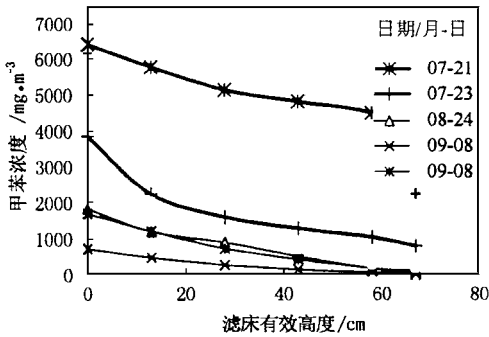


图5 过滤塔甲苯浓度分布

Fig.5 Exp.data along with the distance of biofilter

增加变化缓慢;当入口浓度在 $5000 \text{ mg/m}^3 \sim 10000 \text{ mg/m}^3$ 时,体积降解速率随入口浓度的变化速率介于线性和稳态之间即 $0 < dE_R/dc < 1$.

生产实践中,气相有机污染物浓度沿滤料层高度的分布是生物过滤塔设计的重要资料,它直接决定着滤塔滤料层高度、塔层阻力、有机物停留时间、滤塔生物降解能力等多项设计指标.由图5 甲苯浓度分布曲线可知,入口浓度高低对所需填料层高度有很大的影响,当入口浓

度 $c < 2000 \text{ mg/m}^3$ 时,只需要 58cm 高的生物膜过滤层就可将其完全净化,而当 $c > 2000 \text{ mg/m}^3$ 时,需增加过滤层高度才能达到完全净化的目的.因此,在实际应用中,应根据浓度分布曲线范围和净化要求来设计适宜的滤层高度和相应的辅助设施.

2.2 气体流量对净化性能的影响

气体流量对净化性能的影响分别见图 6、7.从图中可知,在实验气量范围内 ($Q = 0.1 \text{ m}^3/\text{h} \sim 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$),当入口浓度 $c \leq 2000 \text{ mg/m}^3$ 时,去除效率 η 随气量 Q 的增加变化较小,基本接近于 100%,体积降解速率 E_R 随 Q 的增加呈线性增长趋势;当 $2000 \leq c \leq 5000 \text{ mg/m}^3$ 时, η 随 Q 的增加仅下降了 5%~7%,均保持在 93% 以上, E_R 在 $Q = 0 \sim 0.35 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内,随 Q 线性增长,在 $Q = 0.35 \text{ m}^3/\text{h} \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内,则相对稳定,不随 Q 增加而增加;当 $c > 5000 \text{ mg/m}^3$ 时, η 随 Q 的增加呈下降趋势, E_R 在 $Q = 0 \sim 0.25 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内随 Q 增加而增加,在 $Q = 0.25 \text{ m}^3/\text{h} \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 范围内随 Q 的增加变化不大,稳定在 $0.35 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}) \sim 0.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 之间.以上分析说明本研究的生物菌落对甲苯具有较强的降解能力.根据传递过程原理和生物降解理论,在低负荷和无其他限制条件下,目标微生物量受控于基质量,随着气量的增加,基质的传输速率加快,进而加快了有机物的降解,表现为甲苯的去除量增加,但随着有机负荷的增加,当基质量不再是微生物生长的限制因素时,从生存空间的角度出发,微生物的生长必将受其他营养物和代谢产物等因素的制约,致使其对有机物的降解趋于极限,表现

在降解能力方面出现极限值.由此可知,过滤塔中甲苯的净化过程属于传质和降解双重控制过程,当气量较小,有机负荷较低时传质过程为控制过程,当气量较大,有机负荷较高时,生物降解过程则为控制过程.

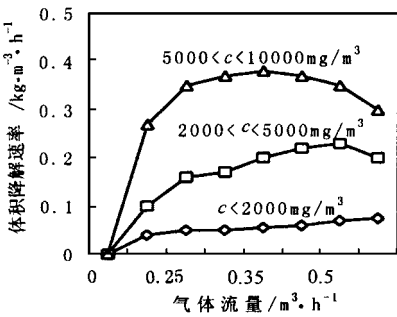


图 7 气体流量对降解能力的影响

Fig. 7 Effect of flow to elimination capacity

2.3 湿含量对净化性能的影响

塔顶喷淋液的主要作用是润湿滤料表面的微生物膜,同时亦向微生物提供其生长所必需的营养元素和微量元素,用相对湿度 R 来表征. R 对降解能力的影响分别见图 8、9.

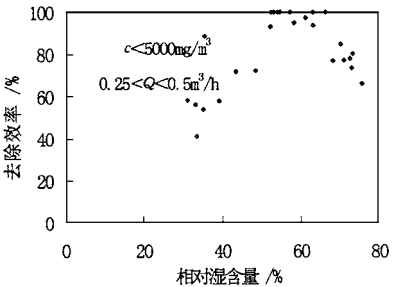


图 8 湿含量对去除效率的影响

Fig. 8 Effect of humidity to elimination efficiency

从图 8 可知,实验条件下,在 $R = 30\% \sim 50\%$ 范围内, η 随 R 的增加而增加,在 $R = 50\% \sim 65\%$ 范围内, η 基本稳定在最高水平 ($> 90\%$),在 $R = 65\% \sim 80\%$ 范围内, η 随 R 增加反而呈下降趋势.图 9 表明, E_R 与 R 无明显的相关关系,说明在低负荷条件下,由于生物膜对甲苯的降解能力远远大于甲苯负荷,而 R ($30\% \sim 80\%$) 的变化,不足以改变两者的原有关系.因此,在低甲苯浓度过滤塔操作过程中,为保证较高的去除效率,最佳相对湿度应控

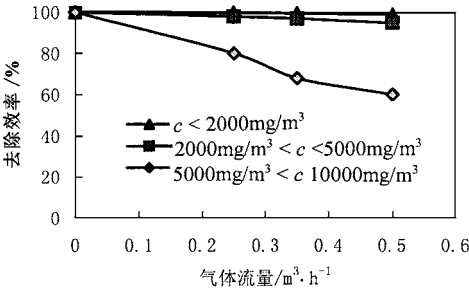


图 6 气体流量对降解效率的影响

Fig. 6 Effect of flow to elimination efficiency

制在 50 % ~ 65 % 之间.

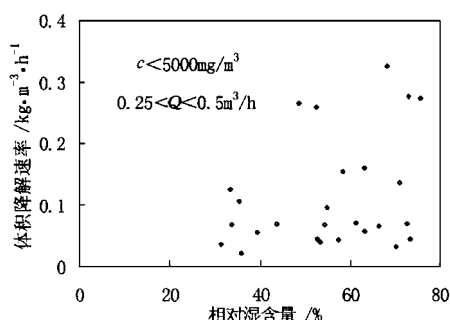


图 9 湿含量对去除能力的影响

Fig. 9 Effect of humidity to elimination capacity

实验中观察到,当湿含量很低时,滤料生物膜呈干燥状态,活性很低,表现为甲苯去除率和体积降解速率很低;随着相对湿含量的增大,生物活性亦增强,其对甲苯的代谢能力亦增大,表现为去除率增高,体积降解速率增大;而当湿含量大于 65 % 时,由于 H_2O 分子的亲合作用,使生物膜和滤料的甲苯吸附力大大减小,同时引起滤料阻力增加,从而导致去除率和降解能力的下降.

3 过滤塔降解甲苯动力学模型

降解机理见图 10^[4].在过滤塔内,液相只是滞留在生物膜表面和内层中,用于生物生长和自身代谢,而非 VOCs 溶剂,没有形成贯穿于整个滤料塔层的连续流动相,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、

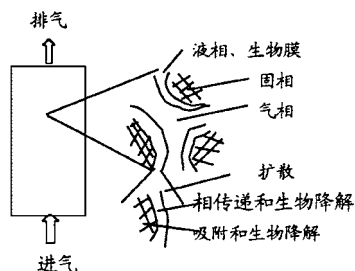


图 10 过滤塔生物降解模型

Fig. 10 Biodegradation model

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 CO_2 、 H_2O 和生物机体,生成的 CO_2 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 VOCs 降解过程.VOC 降解模型和 CO_2 生成模型分别见式 1、2.

$$(1 + K_m) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - v \frac{\partial c}{\partial Z} - b K_m K_h^{n-1} c^n \quad (1)$$

$$(1 + K_{mc}) \frac{\partial [CO_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [CO_2]}{\partial Z^2} -$$

$$v \frac{\partial [CO_2]}{\partial Z} + R_c b K_{mc} K_h^{n-1} c_{ads}^n \quad (2)$$

低浓度时,降解过程为一级反应及反应级数 $n=1$, 求解模型方程,得:

$$c = c_i \exp \left[- \frac{b K_m Z}{v} \right] \quad (n = 1) \quad (3)$$

$$\Delta [CO_2] = R_c c_i \left[1 - \exp \left[- \frac{b K_m Z}{v} \right] \right] \quad (n = 1) \quad (4)$$

式中: c_i 为 VOC 入口浓度 mg/m^3 ;

c 为滤塔中 VOC 浓度 mg/m^3 ;

b 为生物降解速率常数;

v 为轴向间隙气流速度 m/h ;

$\Delta [CO_2]$ 为 CO_2 生成浓度 mg/m^3 ;

Z 为气流方向滤料高度 m ;

K_m 为 VOC 在气相和液/固相中的质量分配系数;

R_c 为 CO_2 生成量与 VOC 降解量之比,对于甲苯 $R_c = 3.348 \text{ mg } (CO_2) / \text{mg } (VOC)$.

根据实验数据,得出低浓度时生物过滤塔降解甲苯经验方程:

$$c = c_i \exp \left[- 0.04326 \frac{Z}{v} \right] \quad (Q = 0.2 \text{ m}^3/\text{h} \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}) \quad (5)$$

$$\Delta [CO_2] = R_c \cdot c_i \exp \left[- 0.04326 \frac{Z}{v} \right] \quad (Q = 0.2 \text{ m}^3/\text{h} \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}) \quad (6)$$

根据经验方程和实验监测结果,绘制对比曲线见图 4.从图中可知,生物过滤塔甲苯浓度

预测值和实验值基本一致,而 CO_2 预测值均大于实验值,其原因:①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 CO_2 预测值均大于实验值;②降解过程中生成的 CO_2 在润湿环境中与水反应生成 H_2CO_3 和 HCO_3^- ,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;③部分甲苯被微生物直接利用所致。

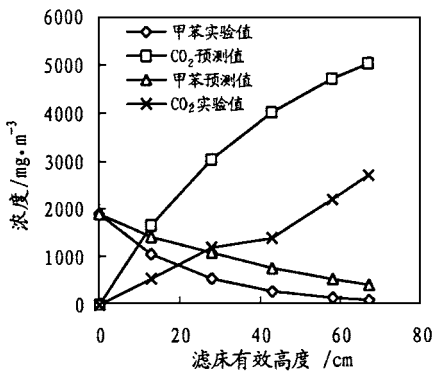


图 11 模型预测与实验对比曲线

Fig.11 Data distribution of Experiment and Model Forecasted

4 生物膜中微生物菌落研究^[5]

4.1 菌种研究的材料与方法

从过滤塔提取生物膜滤料 5cm^3 于 50ml 量筒中,用无菌蒸馏水反复洗涤,搅动摇匀后稀释至刻度,抽取稀释液 $100\mu\text{l}$,接种于 90mm 固体 LB 平皿表面, 37°C 下倒置培养 24h ,观察记录菌落形态、大小、特征、颜色,用结晶紫单染色,镜检各菌落中微生物形态特征,并进行平板计数,估算各菌落所占比例。培养基:选用固体 LB 培养基,成份为 10g/L 胰化蛋白胨, 6g/L 酵母提取物, 10g/L NaCl , 15g/L 琼脂粉, $\text{pH}=7.0$ 。

4.2 菌落观察结果及分析

菌落种类及培养特征:通过对 LB 平皿菌落观察,可知生物膜含有 3 种菌落,所占比例有较大差异,结果见表 1。从表 1 中可知 A、B、C 3 种菌落在过滤塔中的比例为 $1.00:0.27:2.88$ 。菌落中微生物形态特征: A、B、C 3 种菌落中的

微生物经结晶紫单染色后镜检,结果见表 2。

表 1 生物滤塔菌落种类及培养特征

Table 1 Community & culture characteristics of biofilter

菌落	颜色	规格及形状	数量/ 个· cm^{-3}	特征
A	白	圆形 $\varnothing 2\text{mm}$ 规则	38400	表面不润湿 扁平边缘不齐
B	黄	不规则 $3.2\times 2\text{mm}$	10400	表面不润湿 扁平边缘不齐
C	灰白	圆形 $\varnothing 0.5\sim 1\text{mm}$	110400	表面不润湿 扁平边缘不齐

根据表 1 中观察结果可知, A、B、C 3 种菌落中的微生物分别为真菌、杆状细菌及芽胞杆菌,说明在生物降解甲苯过程中,起主要作用的是真菌、杆状细菌及芽胞杆菌。

表 2 菌落中微生物形态特征

Table 2 Shape Characteristics of microbe in community

菌落	形态	特征	名称
A	含有气生菌丝体,菌丝体分节节两端平直,直径明显大于细菌	鉴定为真菌	真菌
B	杆状,长 $6\mu\text{m}$,直径 $0.8\mu\text{m}$	鉴定为杆状细菌	杆状细菌
C	杆状,长 $6\mu\text{m}$,直径 $0.8\mu\text{m}$ 芽胞位于细菌顶端	鉴定为杆状细菌	芽胞杆菌

5 结论

试验表明:在实验工况和挂膜条件下,生物过滤塔对甲苯有较强的降解能力,浓度低于 $2000\text{mg}/\text{m}^3$ 时,降解效率均大于 95% ,生物过滤法处理低浓度甲苯废气是可行的;影响降解能力的主要因素为浓度、流量以及湿含量;滤塔对进气中甲苯负荷有较强的缓冲能力,易获得稳定的净化效果,从而大大提高了滤塔生物降解性能;菌落分析表明,在甲苯生物降解过程中,起主要作用的是真菌、杆菌和芽胞杆菌,其中芽胞杆菌为优势菌种。

参考文献:

- 郝吉明,马广大著.大气污染控制工程.北京:高等教育出版社,1989.393~407.
- Douglas S Hodge. Biofilter Treatment of Ethanol Vapors. Environmental Progress, 1994, 13(3):167~173.
- 李国文,马广大.活性炭吸附甲苯动力学模型.化学工程,2000,28:25~28.
- 李国文,马广大.生物过滤塔降解 VOCs 动力学模式.见:金保平主编.第六届海峡两岸环境保护研讨会论文集,台湾:1999,693~698.
- 张纪忠编著.微生物分类学.上海:复旦大学出版社,1990.78~112.