

生物滴滤池净化二氯甲烷废气的实验研究

陈建孟,王家德,庄利,别继艳(浙江工业大学生物与环境工程学院,杭州 310032)

摘要:在 $\phi 50\text{ mm}$ 生物滴滤池内进行了二氯甲烷废气净化的实验研究.由工厂活性污泥经驯化培养得到菌种,进一步接种,在填料表面挂膜,接种和挂膜约需 30 d.滴滤池内装填聚丙烯散堆填料,废气和循环液在滴滤池内逆流操作,循环液 pH 值为 7.0 ± 0.5 ,温度维持在 $28.5 \pm 2^\circ\text{C}$ 的条件下,生物膜系统能较好地适应进口浓度的变化.在气体空床停留时间为 15.7 s,二氯甲烷进口浓度为 $0.7 \sim 3.12\text{ g/m}^3$ 的范围内,去除效率为 $72.0\% \sim 99.1\%$.滴滤池中的酸性环境对二氯甲烷的降解具有明显抑制作用.

关键词:挥发性有机化合物;二氯甲烷;生物滴滤池;废气净化

中图分类号:X701 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)04-05-0008

Purification of Dichloromethane Waste Gas in a Biotrickling Filter

Chen Jianmeng, Wang Jiade, Zhuang Li, Bie Jiyan(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: An experimental investigation on purification of dichloromethane waste gas was conducted in a 50 mm diameter biotrickling filter packed with randomly stacked polypropylene. A heterotrophic population was acclimated from facility's secondary sludge, and was further inoculated over the surface of the packing. The inoculation process lasted about 30 days, and then a biofilm was developed. The counter-current operation was carried out in the filter. The pH and temperature of the circulating liquid were controlled as 7.0 ± 0.5 and $28.5 \pm 2^\circ\text{C}$ respectively. The biofilm system was well accommodative to the fluctuation of operating conditions. When the concentration of dichloromethane was in the range of 0.7 to 3.12 g/m^3 , and the gas empty bed residence time was 15.7 s, the removal efficiency of 72.0 to 99.1% could be achieved. It was also showed that the acid environment in the filter could refrain the degradation of dichloromethane.

Key words: volatile organic compounds; dichloromethane; biotrickling filter; waste gas purification

多年以来,二氯甲烷一直被认为是非生物降解性物质,在水体环境中到处存在.直至后来人们通过实验证明了二氯甲烷可以被生物膜降解.被活性污泥矿化^[1,2],相关的研究才得以进一步开展,其降解的机理是在谷胱甘肽二氯甲烷脱卤酶作用下产生 CH_3OH 和 HCl .国外 Ikatsu, Ottengraf, Hatmans 和 Diks 等在此方面做了大量的研究工作^[3~7].其中, Hatmans 等^[6]的研究表明,用比较简单的生物滤器处理废气中的二氯甲烷在技术上是可行的,当气体空床停留时间(empty bed residence time, EBRT)为 9.6 s 时,其实验室去除率为 57.0% ,而当 EBRT 为 20.8 s 时,其实验室去除率可达 85.0% 左右; Young-Sook 等^[7]也指出,较高的液相回流率和自动、准确的控制 pH 值是生物滴滤池稳定运行的关键因素.但国内鲜见相关的研究报

道^[8,9].

在最近 10 年中,生物滤池因其较低的运行费用和较好的安全性,在废气治理方面越来越受到重视^[10,11].但是,这种生物滤池有一个很大的局限是,在运行中卤代烃类化合物降解后会产生大量酸性物质,进而导致生物活性的降低.

针对上述情况,本文开展了采用生物滴滤池净化处理二氯甲烷废气的实验研究,建立了一个与生物滤池颇为类似的反应器,不同之处是,液相通过泵来循环,以此可灵活地调节液相的 pH 值和营养物浓度.

基金项目:教育部高等学校骨干教师资助计划项目(1819)
作者简介:陈建孟(1966~),男,浙江工业大学生物与环境工程学院教授、博士,主要从事环境中气态污染物的生物降解、水处理技术等领域的研究.
收稿日期:2001-07-26;修订日期:2002-03-04

1 实验与方法

1.1 微生物

研究中所用的假单胞杆菌属 GDI1 菌株为某制药厂生化曝气池活性污泥驯化而得^[10].

1.2 生长条件和培养基

无机盐培养基参见文献[6].

1.3 生物滴滤池

实验装置流程如图 1 所示.在 $\phi 50\text{ mm} \times 750\text{ mm}$ 的有机玻璃生物滴滤池内,随机装填聚丙烯填料,填料层高度为 400 mm,填料的几何比表面积为 $118\text{ m}^2/\text{m}^3$.距塔底 120 mm 的支撑板是直径 50 mm、开孔径 3 mm 的不锈钢板,孔间距为 3 mm;填料层顶部平置一直径 50 mm、孔径 3 mm、孔间距 3 mm 的铝制平板,这种结构可使液体的径向分布良好.混合液贮槽中的液体经泵提升后循环,流量通过截止阀控制,采用量程为 $1.0 \sim 100\text{ L/h}$ 的转子流量计测量流量.循环液的 pH 值由 NaOH ($4\text{ kg}/\text{m}^3$) 和 K_2HPO_4 ($1\text{ kg}/\text{m}^3$) 溶液调节,并采用 pH 自动调节器监控,通常的实验条件是 pH 值 7.0 ± 0.5 ,温度 $28.5 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

内自上而下流动,最后经池底回流至贮槽内,完成整个循环.模拟气体由空气和二氯甲烷混合得到,然后引入塔底,在上升过程中与填料表面的生物膜接触,经气液相间的传质,二氯甲烷在液相(或固体表面生物层)被微生物吸附降解,净化后的气体从池顶部排出.

二氯甲烷模拟气体是由空气按一定速度通过装有液相二氯甲烷的缓冲罐而得到.缓冲罐的温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,二氯甲烷的蒸发速度为 $1 \sim 15\text{ g/h}$.当气流量 $0.14\text{ m}^3/\text{h}$ 时,二氯甲烷蒸发速度为 3.84 g/h ,这个值和 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 二氯甲烷分压值 47.2 Pa 非常接近,当气流量为 $0.05 \sim 0.25\text{ m}^3/\text{h}$ 时,进气中二氯甲烷的浓度与空气的流量几乎成线性关系.

1.4 分析方法

采用 102GD 型气相色谱仪热导监测器(上海分析仪器厂生产)检测.载气为氢气,柱温 $70\text{ }^\circ\text{C}$,检测温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$,桥电流 200 mA .二氯甲烷在柱中的保留时间为 8.02 min .

2 结果与讨论

2.1 生物滴滤池稳态过程研究

假单胞菌属中的 GDI1 菌种经无机盐培养基中添加二氯甲烷 0.2% (V/V) 分批培养后,进行填料层接种,接种液 48 L ,接种量为其 20% 左右.为了保证菌体在填料层中生长,每周必须添加营养液 $\text{Al}^{[6]}$ 和 NaOH/ K_2HPO_4 .

成(挂)膜过程中每天测定二氯甲烷去除率、NaOH 消耗量及填料层压降.挂膜 7 d,在填料和塔壁接触的区域内有土色的菌膜;挂膜 20 d,填料已均匀挂上一层土色的生物膜;挂膜 30 d,部分生物膜颜色加深为深褐色.

图 2 为生物滴滤池在 EBRT 15.7 s 、二氯甲烷浓度 $0.7 \sim 3.12\text{ g}/\text{m}^3$ 下,2 个月运行过程中二氯甲烷去除率的动态变化情况.生物膜稳定后(约 30 d),二氯甲烷去除率为 $72.0\% \sim 99.1\%$.

此外,实验发现间断数天后,再次通入含二氯甲烷的气体,系统很快恢复原来的去除效率,这对有些工业废气需要间歇治理是非常重要的.当不加入 NaOH 时,pH 值会降至 3.5,滴滤

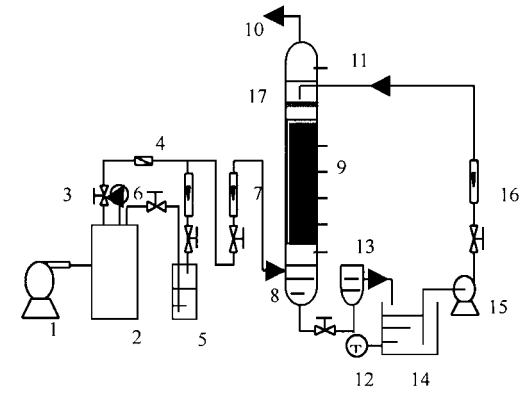


图 1 生物滴滤池净化二氯甲烷实验装置

Fig.1 Schematic of biotrickling filter system

实验采用逆流操作,液体由循环泵提升至滤池顶部,由池顶向下喷淋到填料上,在填料层

池去除二氯甲烷的性能同时亦急剧下降;一旦 pH 调回至 7.0 ± 0.5 , 其性能数天后又得到恢复. 因此整个系统较为稳定, 动态负荷适应性较强.

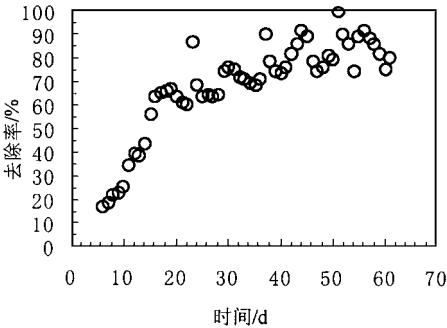


图 2 生物滴滤池去除二氯甲烷性能动态情况

Fig. 2 Performance of biotrickling filter for removing dichloromethane during experimental period

2.2 二氯甲烷沿滴滤池填料层轴向浓度分布

实验测定了生物滴滤池中不同进气浓度下的污染物沿填料层分布情况. 实验中, EBRT 为 15.7s, 进口浓度分别控制在 0.70 、 2.33 、 $3.12\text{g}/\text{m}^3$.

图 3 所示的气相浓度分布曲线描述了 3 个不同进口浓度二氯甲烷的去除情况. 在低浓度 ($0.70\text{g}/\text{m}^3$) 下, 经过 400mm 填料层可以得到 99.1% 的去除率, 而对于浓度 $3.12\text{g}/\text{m}^3$, 同样的 EBRT 下, 去除率仅为 72%. 这表明, 对不同进口浓度的废气, 要得到同样低的出口浓度, 则需增加填料层高度或进行几个滴滤池串联来达到.

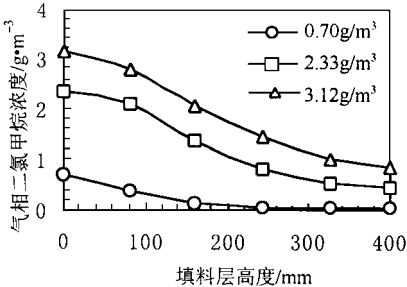


图 3 二氯甲烷沿填料层轴向浓度分布

Fig. 3 Profile of dichloromethane concentration along the height of packing layer

2.3 去除负荷随 EBRT 的变化关系

图 4 给出了 3 个不同进口浓度下生物滴滤池去除负荷随 EBRT 的变化情况.

从图 4 可以看出, EBRT 对不同进口浓度废气去除负荷的影响不同. 对低浓度气流 ($0.70\text{g}/\text{m}^3$), 去除负荷随 EBRT 减少而明显增加; 而对于高浓度气流 ($3.12\text{g}/\text{m}^3$), 去除负荷随 EBRT 减少而增加, 但 EBRT 减少至一定范围 (如小于 15.4s), 去除负荷基本趋于饱和, 在 EBRT 为 15.4s 时, 去除负荷达 $506.5\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 当 EBRT 降至 11.8s 时, 去除负荷为 $513.7\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. 分析原因, 主要是生物滴滤池去除废气中有机物受 2 方面影响: 有机物从气相到液相的传质和微生物对有机物的降解. 由实验结果可知, 对于低浓度气流, 去除负荷小, 微生物降解能力富余, 表现出高去除效率 (EBRT 11.8s 时去除率 97.6%), 与微生物降解相比, 传质速率成为影响去除负荷高低的主要因素; 而对高浓度气流, 去除负荷高, 微生物降解能力无富余, 表现出低去除效率 (EBRT 11.8s 时去除率 45.1%), 出现去除负荷饱和的情况, 此时微生物降解速率成为影响去除率高低的主要因素.

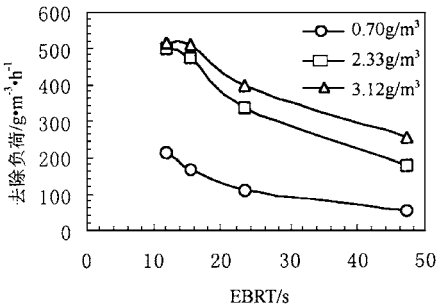


图 4 EBRT 对去除负荷的影响

Fig. 4 Removal capacity at different EBRTs

2.4 温度对去除负荷的影响

实验研究了温度对去除负荷的影响规律. 温度按 1.0h 间隔变化 (通常 15 min 左右去除过程达到稳态). 一种情况是 EBRT 为 15.7s, 进气浓度为 $1.89\text{g}/\text{m}^3$; 另一种情况 EBRT 为 15.7s, 进气浓度为 $0.79\text{g}/\text{m}^3$.

如图 5 所示, 温度对这 2 种情况的影响是

截然不同的.低浓度时,二氯甲烷去除负荷主要受传质过程控制,与温度关系不大.虽然温度与相间分配系数有关,低温下存在高传质阻力,但同时可以增加二氯甲烷在液相的溶解度,加大了传质推动力.随着进口浓度升高,微生物降解速率对去除开始产生影响,而温度对微生物活性有较大影响,表现为图 5 中间一条曲线:低温($15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,微生物相对活性低,微生物降解能力小;温度升高($23\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,微生物相对活性高,生物降解能力大,宏观上表现出去除负荷增加.

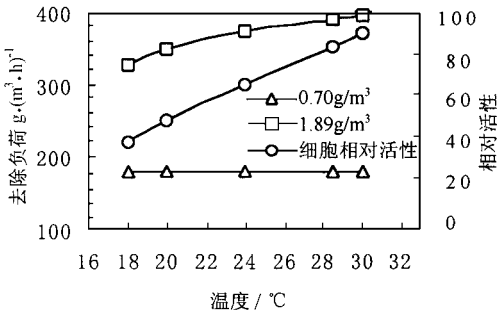


图 5 温度对去除负荷的影响

Fig.5 Effect of temperature on the removal capacity of dichloromethane

2.5 pH 值对二氯甲烷去除率的影响

生物滴滤池在去除二氯甲烷过程中有 HCl 产生,从而导致微生物降解环境呈现酸性.为此,实验研究了 pH 值对二氯甲烷去除率的影响规律.实验条件为 EBRT15.7s,进口浓度 $2.02\text{ g}/\text{m}^3$,温度 $28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,循环液流量 $0.06\text{ m}^3/\text{h}$.

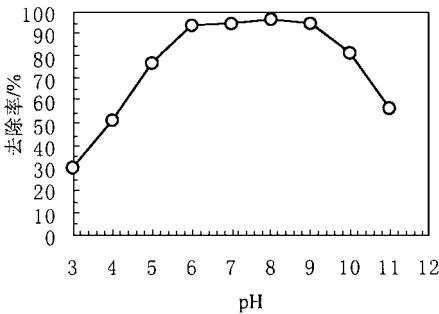


图 6 pH 对二氯甲烷去除率的影响

Fig.6 Effect of pH on elimination efficiency

从图 6 可以看出,当 pH 值较低时,滴滤池对二氯甲烷的去除率较低,酸性环境对二氯甲烷降解菌的活性产生了抑制作用.因此,在生物滴滤池运行时,必须调节 pH 值,以保持其正常运行.一般调节 pH 值的方法是加入 $1\text{ mol}/\text{L}$ NaOH 溶液.因菌体的代谢产物 HCl 与 NaOH 中和后转化为 NaCl,当 NaCl 累积到一定浓度时,也会抑制二氯甲烷的降解.因此,实验中每隔一段时间需要置换一定量的新鲜培养液,以防止因产物累积引起微生物活性下降,而造成对二氯甲烷去除率的降低.

2.6 气流量对生物滴滤池填料层压降的影响

一般地,无液体流经时,填料层的气流呈湍流状态,填料层压降与气流量的 1.9 次方成正比;当循环液喷淋时,气体通过湿润的膜填料层时的压力损失远大于此.如图 7 所示,在循环液流量 $0.06\text{ m}^3/\text{h}$ 条件下,气流量为 $0.12\text{ m}^3/\text{h}$ 时,填料层压降 $120 \times 9.8\text{ Pa}$;气流量为 $0.24\text{ m}^3/\text{h}$ 时,填料层压降 $550 \times 9.8\text{ Pa}$,压降与气流量基本成二次多项式关系.

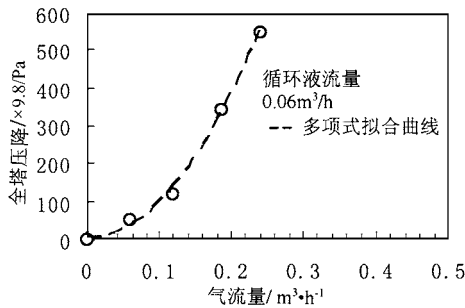


图 7 生物滴滤池的压降随气流量的变化

Fig.7 Effect of gas flow rate on the pressure drop in biotrickling filter bed

3 结论

(1)采用假单胞杆菌属 GD11 菌株对生物滴滤池接种挂膜,成膜后的滴滤池可用来净化二氯甲烷废气,特别适用于较低浓度场合.滴滤池的成膜时间约为 30d.

(2)在适宜的过程控制条件下,生物滴滤池能高效地去除二氯甲烷气体.当二氯甲烷浓度

为 $0.70\text{g}/\text{m}^3$ 、EBRT 为 11.8s 时,其去除率达 97.6% 。

(3) 生物滴滤池去除负荷受温度、pH 值等参数的影响,pH 值 7.0 ± 0.5 、温度 $28.5 \pm 2^\circ\text{C}$ 时,其性能较好。

(4) 生物滴滤池填料层压降与气流量基本成二次多项式关系。在循环液流量 $0.06\text{m}^3/\text{h}$ 条件下,气流量为 $0.12\text{m}^3/\text{h}$ 时的填料层压降为 $120 \times 9.8\text{Pa}$,气流量为 $0.24\text{m}^3/\text{h}$ 时的填料层压降为 $550 \times 9.8\text{Pa}$ 。

(5) 循环液中 NaCl 累积对微生物的活性有一定影响,其抑制浓度已在摇床培养中获得。有关生物滴滤池中 NaCl 累积对去除率的影响规律仍需作进一步考察。

参考文献:

- 1 Kirchner K et al. Biological purification of exhaust air using fixed bacterial monocultures[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1989, **31**(6): 629 ~ 932 .
- 2 陈建孟,王家德,唐翔宇. 生物技术在有机废气处理中的研究进展[J]. 环境科学进展, 1998, **17**(4): 21 ~ 24 .
- 3 Ikatsu H, Kawata H, Nakayama C et al. Dichloromethane-degrading properties of bacteria isolated from environmental water[J]. Biocontrol Science, 2000, **5**(2): 117 ~ 120 .
- 4 Okkerse W J H, Ottengraf P P, Osinga Kuipers B. Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment: evaluation of a dynamic model using dichloromethane as a model pollutant[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1999, **63**(4): 418 ~ 430 .
- 5 Diks R M M, Ottengraf P P. Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter[J]. Bioprocess Engineering, 1991, **6**(3): 93 ~ 99 .
- 6 Hartmans D S, Tramper J. Dichloromethane removal from waste gases with a trickle-bed bioreactor[J]. Bioprocess Engineering, 1991, **6**: 83 ~ 92 .
- 7 Young Sook O, Richard B. Design and performance of a trickling air biofilter for Chlorobenzene and O-Dichlorobenzene vapors[J]. Applied Environmental Microbiology, 1994, **60**: 2717 ~ 2722 .
- 8 李国文,胡洪营,郝吉明等. 生物过滤塔甲苯降解性能研究[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 31 ~ 35
- 9 孙佩石,杨显万,黄若华等. 生物法净化有机废气中低浓度挥发性有机物的过程机理研究[J]. 中国环境科学, 1997, **17**(6): 545 ~ 549 .
- 10 裘娟萍,王家德,陈建孟等. 二氯甲烷降解菌的紫外线诱变及降解工艺条件的研究[J]. 激光生物学报, 2001, **10**(2): 92 ~ 95 .
- 11 Ronald A Z, Mathew T T, Gary W G. Treatment of volatile organic compounds in a pilot scale biofilter[J]. Journal of Air and Waste Management Association, 1993, (7): 1 ~ 8 .