

研究报告

生物法净化低浓度挥发性有机废气研究

杨显万, 孙珮石, 黄若华, 黄兵, 陈茂生

(昆明理工大学, 昆明 650093)

[摘要] 以低浓度甲苯(VOC)废气为对象,对生物法有机废气净化技术进行了小试、扩试与工业试验的系统研究。低浓度有机废气(含硫)的生物法净化工业试验结果表明,该装置连续运行100 d,对于甲苯浓度为300~1400 mg/m³的橡胶再生低浓度有机废气具有良好的净化作用,净化效率可较长时间保持在90%左右,废气经生化处理后可以实现达标排放。

[关键词] 生物法 VOC 废气净化技术; 甲苯生化降解; 吸附-生物膜理论; 工业应用试验

1 前言

工业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、煤化工、建材合成、橡胶再生、油漆生产及机械产品喷涂、出版印刷、污水污泥处理等工业过程排放的低浓度挥发性有机废气及恶臭气体,已对我国许多地区的大气环境造成了很大的污染。

我国目前只对高浓度工业有机废气采取了净化处理措施(如催化燃烧法、吸收法及吸附法等)。对低浓度工业有机废气(污染物浓度 $< 5 \text{ g/m}^3$),目前尚无经济有效的治理措施。这类低浓度工业废气的净化处理也是当今国内外环境保护方面的难题之一。生物法废气净化技术就是为解决这类既无回收利用价值,又扰民并污染环境的低浓度工业有机废气净化处理难题而开发的,属目前世界上工业废气净化领域的前沿热点技术。国外对这一技术的开发进程大致为: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^[1~3]。

生物法有机废气净化技术是利用微生物将废气中的有害物质转变成成为简单的无机物(如CO₂和

H₂O)及细胞质等。10多年来世界上许多学者做了大量的研究工作,但对于生物法净化处理有机废气,至今仍然没有统一的理论。目前在世界上公认影响较大的是荷兰学者奥滕格拉夫(Ottengraf)依据传统的气体吸收双膜理论提出的生物膜理论(也可定义为“吸收-生物膜”理论)。近年来,人们的注意力多集中在这一方法的净化机理和动力学问题的研究,以及拓宽应用范围的研究上^[3,4]。

本研究完成了从小试到工业试验直到工业化的过程,结果证明,生物化学法不仅是可行的,而且是很有效的。在本研究实施之前,生物化学法净化处理低浓度有机废气技术的应用与研究在我国尚属空白,而且,除本研究发表的研究成果外,目前尚未看到国内有关这方面的系统研究报道^[2,4,5]。

2 净化用微生物

净化用装置为填料塔,塔中装有不锈钢制作的拉西环。采用含有先期筛选过的适宜菌种的溶液对填料塔进行“挂膜”作业,在填料表面形成生物膜后即可投入净化使用。含甲苯等的废气从填料塔底进入,由下而上经过填料层后从塔顶排出。生物膜外观呈淡黄色,塔内上下两层填料表面生物膜的厚

[收稿日期] 2001-03-12; 修回日期 2001-05-18

[基金项目] 国家自然科学基金(59278339, 59878020), 云南省自然科学基金(98B040M), 云南省“九五”重点科技攻关资助项目

[作者简介] 杨显万(1937-),男,四川西充县人,昆明理工大学教授,博士生导师

度约为 1~3 mm, 而且上层填料表面生物膜的厚度及分布密度均较下层的要大些。塔内生物膜中细菌的密度很大, 每毫升样液中的活菌数均在 10^5 的数量级以上, 而且, 随塔内填料的高程分布, 也同样具有上密下疏的趋势。

由生物学显微镜的观测结果表明, 生物膜内微生物类群较多, 以细菌为主, 还有少量真菌、原生动物、微型后生动物等, 是一个混杂共生的生态体系。在有机废气处理过程中, 细菌构成了生物膜的主要微生物菌群, 而且, 经观测得知细菌中以短杆菌为优势菌种, 约占 95% 以上。

经观测得知, 细菌在生物膜中主要以大片块菌胶团的形态存在, 在循环液中虽多为单菌体, 但也有许多小片块菌胶团。这表明生物膜内的优势短杆菌属于菌胶团细菌, 由其形成的菌胶团具有较强的表面吸附(构成生物膜)能力和氧化分解有机物(生化反应)能力。这类细菌多依靠体外荚膜或多糖类分泌物相互连接、凝聚在一起而形成片块状菌胶团。细菌群体形成菌胶团后可预防被微型动物所吞噬, 并可在一定程度上降低毒物的影响, 起到自身保护的作用。

采用生物探针技术对本研究生物膜的菌体构成属性进行了测试。测试结果证实, 本研究的生物膜是以细菌为主构成的, 在其表面及内部均聚集着大量的细菌, 并以多菌体互连共生菌胶团的形式存在。这一结果与丹麦 S.Moller 等人(1996)^[6]的研究结果是一致的。

构成生物膜的短杆菌为假单胞菌属(*Pseudomonas sp.*)中的细菌。用扫描电子显微镜 SEM 对生物膜的菌种样品进行显微照像观测的结果表明, 这种短杆菌的圆柱型杆体直径约为 0.6 μm , 杆体长度约为 1.0 μm 。

采用先进的 BIOLOG 细菌快速鉴定测试板(每块测试板包含 96 组试验槽), 对构成本研究生物膜的优势菌做了进一步的鉴定测试。结果表明, 构成本研究生物膜的优势菌是: *Pseudomonas Putida* 型细菌(即恶臭假单胞菌)。*Pseudomonas Putida* 细菌是国际上常用于生化降解废气中苯、甲苯、二甲苯等芳香族有机污染物的细菌, 近期如丹麦 S.Moller 等人(1996)、墨西哥 M.E.Acuna 等人(1999)的研究中就采用了这种细菌。

3 吸附-生物膜新动力学模型

Ottengraf 依据传统的气体吸收双膜理论提出

了生物膜净化的吸收-生物膜理论^[7]。该理论认为, 在生物膜表面有一层液(水)膜, 气体在液膜表面流过, 在气液界面处有一附面层(气膜)。在气液界面发生传质过程, 气相中的甲苯“溶解”(吸收)入液膜, 而后又从气-液界面处穿过液膜扩散到液膜与生物膜的界面处并与微生物作用。根据相关研究结果并参考 Ottengraf 的吸收-生物膜三膜理论, 本研究认为依据气体吸附理论和生化反应动力学原理来描述废气中低浓度挥发性有机物生物净化过程的机理更为适宜, 故提出如下所示的吸附-生物膜新型(双膜)理论, 该理论认为在生物膜表面不存在连续的液膜, 生物膜直接与气膜相接^[4]。

生物化学法净化处理低浓度挥发性有机废气一般要经历以下几个步骤(参看图 1):

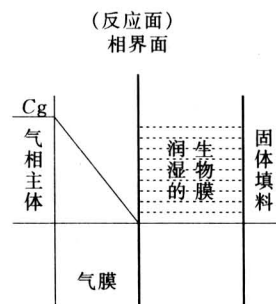


图 1 吸附-生物膜新型(双膜)理论示意图

Fig.1 Sketch map of "Adsorption-biofilm"

(two-film) new theory

1) 废气中的挥发性有机物(及空气中的 O_2)从气相本体扩散, 通过气膜到达润湿的生物膜表面;

2) 扩散到达生物膜表面的有机物(及 O_2)被直接吸附在润湿的生物膜表面;

3) 吸附在生物膜表面的有机污染物成分(及 O_2)迅速被其中的微生物活菌体捕获;

4) 进入微生物菌体细胞的有机污染物在菌体内的代谢过程中作为能源和营养物质被分解, 经生物化学反应最终转化成为无害的化合物(如 CO_2 和 H_2O);

5) 生化反应产物 CO_2 从生物膜表面脱附并反扩散进入气相主体, 而 H_2O 则被保持在生物膜内。

根据这一模型推导出了一个动力学方程:

$$C_{\text{gout}} + \frac{1}{\lambda} \ln C_{\text{gout}} = \frac{1}{\lambda} \ln C_{\text{gin}} + C_{\text{gin}} - \frac{b \cdot A \cdot H_c \cdot H}{Q \cdot H_c - L} \quad (1)$$

式中： C_{gout} —经净化后的气体中甲苯浓度； C_{gin} —进气中甲苯浓度； Q —气体流量； L —液体流量； A —填料塔的横截面积； H —生物膜填料层高度； H_c —亨利系数； λ —吸附系数； b —生化降解反应速率常数。

式(1)即为本研究依据吸附-生物膜理论，针对生物膜填料塔净化低浓度（通常 $C_g < 3.0 \text{ mg/L}$ ）挥发性有机废气过程建立的反应动力学模型的计算式。

用扩大试验的结果，对上述动力学方程进行验证。按照吸附-生物膜理论，应用朗格缪尔（Langmuir）吸附公式，将实验数据代入其变换式并计算后，求得生物膜填料塔中甲苯生化降解反应速率常数 $b = 238.89 \text{ mg/L}\cdot\text{h}$ ，甲苯在生物膜表面的吸附系数 $\lambda = 0.2878 \text{ L/mg}$ 。

对于不同的入口气体甲苯浓度，运用上述动力学方程计算甲苯生化去除量和出口气体甲苯浓度，并将计算值与实验值进行对比，其结果如图2和图3所示。

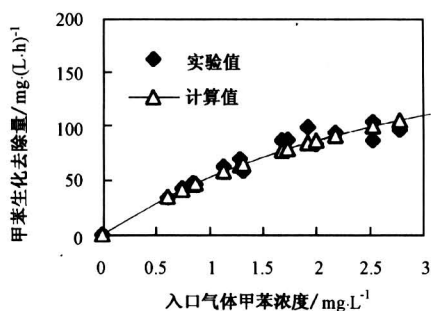


图2 甲苯生化去除量的模型
计算值与实验值的对比

Fig.2 Comparing the result calculated by model with experimental result for bioelimination capacity of Toluene

图2和图3中的对比结果表明，本研究动力学方程对甲苯生化去除量和出口气体甲苯浓度的计算值与实验值之间有很好的相关性，相关系数分别为 $R = 0.94$ 和 $R = 0.96$ 。

4 工业试验

工业应用试验在云南省嵩明县某再生橡胶厂进行。该厂拥有 4 m^3 和 7.5 m^3 两台旋转脱硫罐，年产量为 5000 t 再生胶。橡胶脱硫再生是一个在脱

硫罐中进行的间歇生产过程，其低浓度有机废气是在完成脱硫操作后出胶泄压时排气产生的，排气中含有大量水蒸气、胶粉粒和低浓度有机污染物（含硫）。

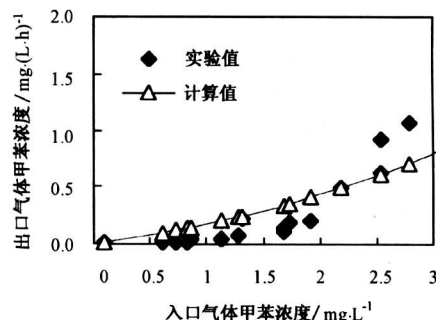


图3 出口气体甲苯浓度的模型
计算值与实验值的对比

Fig.3 Comparing the result calculated by model with experimental result for concentration of Toluene in outlet gas

以 4.0 m^3 脱硫罐为对象进行工业应用试验。经按胶粉填充量、添加药剂及水量估算， 4.0 m^3 罐的每次排气量（工况）约为 $16 \sim 22 \text{ m}^3$ ， $3 \sim 4 \text{ h}$ 排气一次。经测定，再生胶脱硫工艺废气中主要污染成分是苯、甲苯、二甲苯、少量有机硫化物和简单烷烃，其中甲苯的浓度约为 $300 \sim 1400 \text{ mg/m}^3$ 。

净化所用的生物膜填料塔，按处理气量 $100 \text{ m}^3/\text{h}$ （工况）的规模设计制作。生物膜填料塔（ $\phi 600 \text{ mm} \times H 2500 \text{ mm}$ ）采用钢结构，其中生物膜填料总高度为 2.0 m ，分4层安装，每层高度 0.5 m 。从试验角度出发，在其上下部分别填充了两种填料。下部2层填充 $\phi 38 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 的不锈钢双翻阶梯环，上部2层填充 $\phi 38 \text{ mm} \times 19 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的瓷质阶梯环。整个装置与工艺流程如图4所示。

本研究对再生胶工业废气生物法净化装置的长时间运行稳定性进行了 100 d 试验运行考察，其间该装置表现出了良好的运行稳定性，试验运行结果如图5所示。对于甲苯浓度在 $300 \sim 1400 \text{ mg/m}^3$ 之间波动的再生胶废气，其净化效率可长时间保持在 90% 以上。出口气体中苯浓度在 $4 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 之间，低于国标规定的 60 mg/m^3 。2000年8月3~18日运行结果的波动是工厂试用新购买的煤焦油所致，虽然处理的废气成分有所改变，但生物法

净化示范工程装置在经历一段适应时间后，仍可达到较好的运行效果。

生物膜填料塔的人口和出口气体样品气相色谱仪 (GC) 分析测定结果峰谱图表明，由于微生物菌种的群体作用，本研究生物膜填料塔对废气中甲苯以外污染物也具有较强的综合净化去除能力。经测算，在净化去除废气中 20 mg 甲苯时，也可同时连带去除废气中的其它有机污染物约 80 mg。

由试验结果可以推断，生物膜填料塔的稳定运行可维持 100~150 d，届时应对其中的生物膜进行修补，以使生物膜填料塔保持较高的净化效率。试验操作中采用新鲜菌液对生物膜进行修补，每次修

补生物膜的时间需要约 7~10 d。

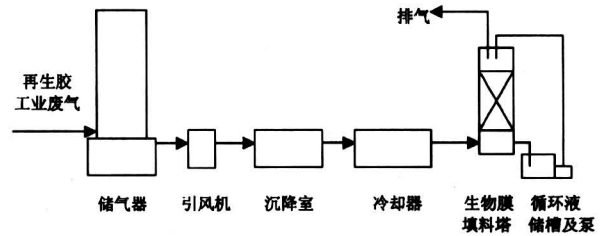


图4 再生胶工业废气生物法净化装置工艺流程示意图

Fig.4 Flow chart of industrial test equipment for bio-purifying waste gas of rubber-regeneration process

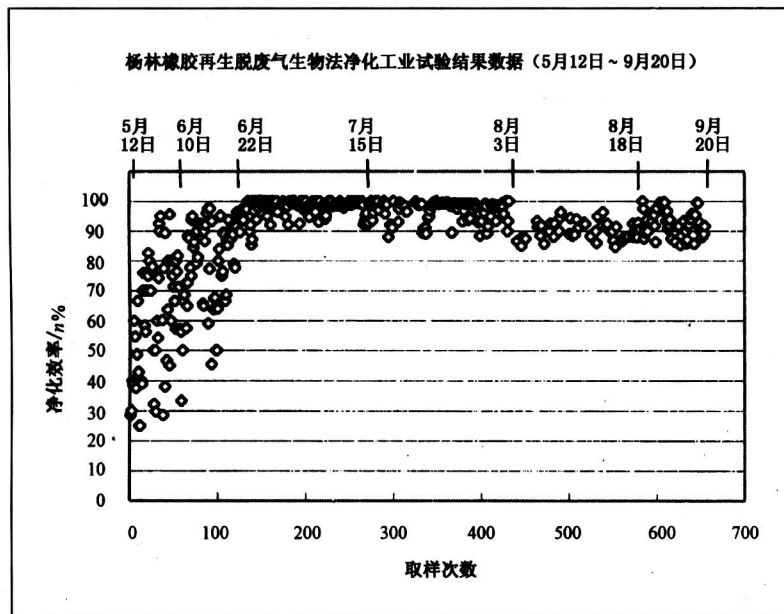


图5 生物法净化示范工程装置长时间运行稳定性试验的运行考察

Fig.5 Running stability observation of industrial test equipment in the long-term running test of bio-purifying waste gas of rubber-regeneration process

对工业试验装置的设备投资及运行费等进行了分析计算，处理 100 m³ 的工业废气的成本（含设备折旧）仅为 6.10 元，占吨胶产值的 0.19 % ~ 0.22 %。

5 工业应用

在工业试验取得成功的基础上，本研究对该再生橡胶厂的两台旋转脱硫罐的废气实施了净化治理，即在原试验装置上扩大生物膜填料塔并增加 1 台储气器。生物膜填料塔扩大为 φ800 mm × H7

400 mm，处理气量 300 m³/h（工况），其中生物膜填料总高度为 5.0 m，分 5 层安装，每层高度 1.0 m。填料均采用球形轻质陶块，平均粒径约 φ30 mm。

治理工程装置于 2000 年 10 月下旬建成并投入运行，2000 年 12 月 31 日通过了当地环保部门的达标验收。

6 结论

生物法废气净化技术是目前世界上环保领域的

高新技术。通过6年多的自主开发研究,不仅以实验室研究成果证明了这一技术在我国应用的可行性,而且在我国实现了这一技术的工业化应用示范工程装置的首次成功运行;在学习借鉴国外先进技术的基础上,开发创新,形成了以工程化菌种培育技术、生物膜填料塔及其挂膜技术、生物膜修补技术为核心的系列自主工业技术(装置)知识产权,为该项技术在国内的推广应用奠定了坚实的基础。

橡胶再生低浓度有机废气(含硫)生物净化处理示范工程装置的成功运行,为我国净化处理工业低浓度有机废气提供了一项有效的工业实用新技术。这一技术成果在国内的推广应用将会产生明显的环境效益、社会效益和经济效益。

生物法净化低浓度有机废气技术目前世界上也只在少数国家达到了工业应用水平,因此,这一技术在国内经过几年的应用、改进以及进一步的完善后,将具有进入国际市场参与竞争的能力。

致谢:澳大利亚 LaTrobe 大学的生物技术研究中心的 Dr. R. J. Seviour、Dr. Liu Jianrong 和 Dr. K. C. Lindrea 对本课题的微生物学研究给予了热情的帮助,昆明凤凰橡胶有限公司对本课题的工业应用试验研究提供了各种必要的条件支持与帮助,在此表

示衷心的感谢。

参考文献

- [1] 孙珮石.生物化学法净化低浓度有机废气技术的工业应用研究报告[R].昆明理工大学,1999
- [2] 王德民,陈建孟,唐翔宇.有机废气的生物处理概况[J].上海环境科学,1998,17(4):21~24
- [3] Leson G, Winer A M. Biofiltration: an Innovative air pollution control technology for VOC emissions[J]. J. Air Waste Manage Assoc, 1991, 41(8):1045~1053
- [4] 孙珮石.生物化学法净化低浓度有机废气研究[D].昆明理工大学,2000
- [5] 谢冰,史家樑.微生物法脱臭及其应用[J].上海环境科学,1997,16(3):14~16
- [6] Moller S, Pedersen A R, Poulsen L K. Activity and three-dimensional distribution of Toluene-degrading *Pseudomonas putida* in a multispecies biofilm assessed by quantitative in situ hybridization and scanning confocal laser microscopy[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(12):4632~4640
- [7] Ottengraf S P P, Oever V D. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1983, 25(5):3089~3102

Research on Purifying Waste Gases Containing Volatile Organic Compounds in Low Concentration by Using Biochemical Method

Yang Xianwan, Sun Peishi, Huang Ruohua, Huang Bing, Chen Maosheng
(*Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*)

[Abstract] By means of lab test, enlarged test and industrial test of biopurifying the waste gas containing toluene (VOC) in low concentration, the biopurifying technology of organic waste gas was researched systematically. In a rubber-regeneration factory, the industrial test on purifying the low concentration organic waste gas (containing sulfur) from rubber-regeneration process by using biochemical method was carried through. For the waste gas containing toluene in a range of 300~1400 mg/m³, the industrial test device showed a good purification capacity. The result of 100 d test running with the device indicated that the purification efficiency of toluene in the rubber-regeneration waste gas could be kept at 90 % for a long time and the treated waste gas could be discharged in the situation of satisfying the National Emission Standard. The biopurifying technology of waste gas displayed its good advancement of technology and rationality of economy.

[Key words] biopurifying technology of VOC waste gas; biodegradation of toluene; Adsorption-Biofilm Theory; industrial application test