

# 生物法净化低浓度有机废气技术研究应用进展

孙学习, 孙珮石, 王 洁

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 概述了生物法净化低浓度有机废气的原理、特点、主要应用对象及范围;对现存生物法净化有机废气的动力学理论进行对比分析;并介绍了该技术的工艺选择,主要设备的工艺流程、操作要点和国内外的研究应用情况;对生物反应器内填料的选择和微生物的生长特点进行分析研究,以期能在反应器的操作控制方面对研究人员有所帮助.在近期实验研究的基础上讨论了该技术的发展现状和趋势,对存在的问题提出改进性建议.

**关键词:** 生物膜; 有机废气; 生物法净化

**中图分类号:** X512    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1007-855X(2004)05-0115-05

## Application on the Technology of Purifying Organic Waste Gases in Low Concentration by Using Biological Method

SUN Xue-xi, SUN Pei-shi, WANG Jie

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The principle, feature, major object and range of the application of the bio-film method to treating the low concentration organic waste gases were reviewed. Moreover, the kinetic theory and the selection of biological techniques, the function of equipments, operating conditions and packing materials were introduced. Characters of microorganisms were analysed, which will help the researchers with the operation of the reactor. On the basis of the recent research, the development trend and improvement of some problems of bio-purifying technology were discussed, and some progressive advices are offered.

**Key words:** Bio-film; Organic waste gases; Bio-purifying; technology

### 0 引言

生物膜法废气净化技术是为解决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处理领域的前沿热点技术<sup>[1]</sup>.有机废气的生物净化是利用微生物以废气中的有机组分作为其生命活动的能源或养分的特性,经代谢降解,转化为简单的无机物(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)或细胞组成物质.与常规的有机废气处理技术相比,生物膜法技术具有效果好、投资及运行费用低,安全性好,无二次污染、易于管理等优点,尤其在处理低浓度、生物可降解性好的有机废气时更显其优越性<sup>[2,3]</sup>.

### 1 动力学理论

目前在世界上公认影响较大的是,欧洲学者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,与其相关的理论和动力学模型仍处在不断改进和完善的过程中,昆明理工大学孙珮石等人依据气体吸附理论提出了“吸附—生物膜”(新型)双膜理论,并建立数学模型<sup>[1,6,7]</sup>.

#### 1.1 传统的气体吸收—生物膜双膜理论<sup>[5]</sup>

依据传统的“吸收—生物膜”理论,如图1所示.净化低浓度有机废气一般要经历以下几个步骤:①废气中的有机污染物首先同水接触并溶解(或混合)于水中(即由气膜扩散进入液膜);②溶解(或混合)于液

收稿日期: 2003-12-15. 基金项目: 国家 863 计划项目资助(项目编号: 2002AA64999050).

第一作者简介: 孙学习(1978.10~),男,在读硕士研究生. 主要研究方向: 生物法净化工业废气. Email: sunxuexi207@tom.com.

膜中的成分,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进入微生物体内的有机污染物,在其自身的代谢过程中作为能源和营养物质被分解,经生化反应最终转化为无害的化合物(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ );④生化反应的气态产物  $\text{CO}_2$  脱离生物膜,并逆向扩散通过液膜和气膜,最后进入气流主体.以此理论为依据的生物吸收法净化低浓度有机废气的过程的总吸收率主要取决于气相和液相中有机污染物的扩散速率以及生化反应速率.

### 1.2 吸附-生物膜(新型)双膜理论<sup>[7]</sup>

参考吸收-生物膜理论,孙珮石等人针对在实验研究中发现的问题:对低浓度挥发性有机废气的处理,通常生物膜填料塔都是用水来润湿生物膜的.由于这些有机物几乎不溶于水或仅仅微溶于水,因此,如用吸收-生物膜理论来解释有机废气是依靠扩散、通过液膜,而后到达生物膜,并被其中的微生物捕获的净化过程机理,就显得不尽合理了.依据气体吸附理论和生化反应动力学原理提出如图2所示的“吸附-生物膜”(新型)双膜理论.依据该理论,生物膜法净化低浓度挥发性有机废气一般要经历以下几个步骤:①废气中的挥发性有机物(以及空气中的  $\text{O}_2$ )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  $\text{O}_2$ )被直接吸附在润湿的生物膜表面;③吸附生物膜表面的有机污染物成分(及  $\text{O}_2$ )迅速被其中的微生物活菌体捕获;④进入微生物菌体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,经生化反应最终转化为无害的化合物(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ );⑤生化反应的气态产物  $\text{CO}_2$  从生物膜表面脱附并反扩散进入气相主体,而  $\text{H}_2\text{O}$  则被保持在生物膜内.

吸附-生物膜理论描述生物膜法净化低浓度有机废气的过程机理,不涉及液膜扩散、生化反应级数变化以及过渡区等复杂问题,而且可用一个吸附净化来描述整个过程,可以简化计算和提高准确性.因此可以认为这一新理论是对国外目前流行的依据传统吸收双膜理论提出的吸收-生物膜理论的修正和补充,是针对低浓度挥发性有机废气生物法净化过程的新型理论.

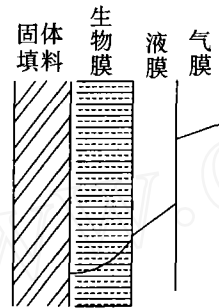


图1 吸收-生物膜理论示意  
Fig.1 Sketch map of "Absorption-biofilm" theory

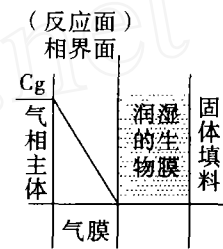


图2 吸附-生物膜新型(双膜)理论示意图  
Fig.2 Sketch map of "Adsorption-biofilm" (two-film) new theory

## 2 工艺选择及主要设备

### 2.1 工艺选择

生物滤池、生物洗涤塔和生物滴滤池是三种主要的废气生物处理装置<sup>[4]</sup>.工业上产生的有机废气污染物可分为两类物质:疏水性物质和亲水性物质.疏水性物质不溶于水,而亲水性物质在水中的溶解度也相差很大.根据亨利定律及资料表明,当亨利系数较低( $H_c \leq 0.1$ )易溶于水的污染物适用生物涤气塔处理;亨利系数较高( $H_c \geq 1$ ),难溶于水的污染物适于用生物滤池处理;溶解性介于两者之间的污染物质( $0.1 < H_c < 1$ )则可用生物滴滤池处理.而极难溶于水的污染物,由于其界面传质速率低而不适于用生物法处理.

### 2.2 主要设备及研究应用<sup>[2-4]</sup>

#### 2.2.1 生物洗涤塔

生物洗涤塔通常由一个装有填料的洗涤器和一个具有活性污泥的生物反应器构成.洗涤器里的喷淋装置将循环液逆着气流喷洒,使废气中的污染物与填料表面的水接触,被水吸收而转入液相,从而实现质量传递过程.吸收了废气组分的涤气液,流入活性污泥池中,通入空气充氧后再生,被吸收的气态污染物通过微生物氧化作用,被活性污泥悬浮液从液相中除去.生物洗涤塔工艺中的液相是流动的,这有利于控制反应条件,便于添加营养液、缓冲剂和更换液体,除去多余的产物.日本一铸造厂采用此法处理含胺、酚和

乙醛等污染物的气体,效果很好.德国开发的二级洗涤脱臭装置,臭气经二级洗涤,浓度从 2 100 mg/L 降至 50 mg/L,且运行费用极低<sup>[8]</sup>.日本一家污水处理厂用含有臭气的空气,作为曝气空气送入曝气槽,同时进行废气和废水的处理,取得了脱臭效率达 99% 的效果<sup>[9]</sup>.国内这方面的报道为数不多.四川大学张永奎<sup>[10]</sup>等人采用一种氧化亚铁硫杆菌脱除 SO<sub>2</sub> 的新工艺,采用的设备也是生物洗涤塔.

### 2.2.2 生物滤池

生物滤池是最早被研究和使用的处理挥发性有机污染物和除臭的生物技术.生物滤池内部充填活性填料,废气经加压预湿后,从底部进入生物滤池,与填料上附着生长的生物膜接触,被生物膜吸收,最终降解为水和二氧化碳,处理过的气体从生物滤池的顶部排出.生物滤池处理有机废气的工艺流程如图 3 所示.生物滤池的填料是具有吸附性的滤料(如土壤、堆肥、活性炭等).生物滤池处理技术的特点是生物相和液相都不是流动的,而且只有一个反应器,气-液接触面积大、运行和启动容易、费用低.在国外生物滤池得到充分的研究,Ottengraf 等<sup>[11]</sup>的实验结果表明,利用堆肥法处理含甲苯、乙醇、丁醇的废气,当进气负荷不高于 90 g/m<sup>3</sup>·h,停留时间为 30 s,去除率达 95% 以上.在国内,生物滤池也被广泛的研究和应用.李国文等<sup>[12]</sup>对生物滤池甲苯降解性能的研究表明,在甲苯浓度低于 2 000 mg/m<sup>3</sup> 时,降解效率均大于 95%.郭静等<sup>[13]</sup>进行了生物滤池对气相和液相中污染物的净化的研究,结果表明:利用生物滤池同时处理低浓度的甲苯废气和低浓度的有机废水是可行的.牛学义<sup>[14]</sup>运用生物滤池处理污水厂的废气,取得了良好的效果.刘永慧<sup>[15]</sup>等采用生物滤床处理甲苯和乙酸乙酯混合气体,结果表明:在停留时间 1.0 min 时,过滤床对两种混合气的去除率在 90% 以上;过滤床对乙酸乙酯和甲苯的最大去除负荷分别为 400 和 50 g/m<sup>3</sup>·h,由乙酸乙酯和甲苯分别驯化的过滤床对比,前者对两种混合气具有更大的去除能力,并表现出明显的稳定性和适应性.

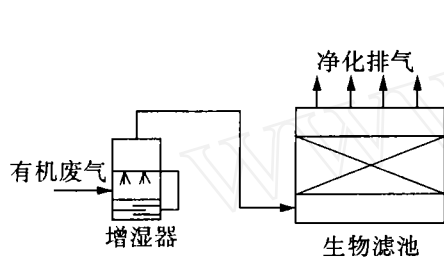


图3 生物滤池系统示意

Fig.3 Schematic of biofilter system

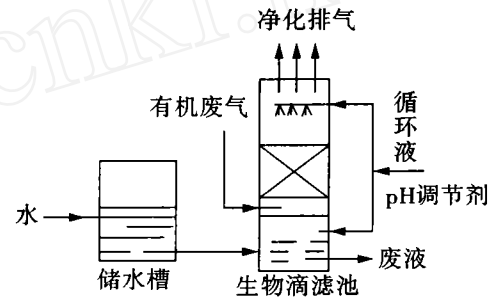


图4 生物滴滤池系统示意

Fig.4 Schematic of biotrickling filter system

### 2.2.3 生物滴滤池

生物滴滤池也称生物膜填料塔,被认为是介于生物滤池和生物洗涤塔之间的处理技术.废气中污染物的吸收和生物降解同时发生在一个反应装置内,如图 4.生物膜填料塔使用的是粗碎石、塑料、陶瓷等一类不具吸附性的填料,填料的表面是微生物区系形成的生物膜.废气通过滴滤池时,废气中的污染物被微生物降解,工艺流程如图 4 所示.生物滴滤池在营养供给和微生物生长环境的调节方面具有优势,可承受比生物滤池更大的污染负荷,同时具有很大的缓冲能力,操作条件亦可灵活控制、调节,故生物滴滤池已成为目前生物降解 VOC 设备研究中的重点.在国外,生物滴滤池已经得到广泛的应用,国内大多还处于实验研究阶段.季学李等<sup>[16]</sup>用生物滴滤池净化甲苯废气的研究表明,甲苯的最大消除能力可达 280 g/m<sup>3</sup>·h.在甲苯负荷小于 280 g/m<sup>3</sup>·h,停留时间 15.7 s 的条件下,表观风速 230 m/h 时可保持 90% 以上的净化率.王家德等<sup>[17]</sup>用生物滴滤池处理二氯甲烷,研究结果表明:采用生物滴滤池处理二氯甲烷有很好的可行性,当进口浓度为 0.7 ~ 3.12 g/m<sup>3</sup> 时,去除率为 45.1% ~ 99.1%.李国文等<sup>[18]</sup>对生物滴滤池降解挥发性有机废气进行研究,并建立应用模型.孙珮石等在这方面进行许多的研究<sup>[1,5,6,19,20]</sup>,取得了较好的效果,并把这一技术首次成功地在再生胶废气净化中进行了工业化应用<sup>[21]</sup>.

## 2.3 填料的选择及微生物的特点

### 2.3.1 填料的选择<sup>[22-24]</sup>

生物滤池和生物滴滤池中都装有一定厚度的填料,以便微生物附着生长,生物处理的填料一般应具备以下几个条件:①有较好的表面性质,适合于微生物的生长;②有较大的比表面积,以尽可能提高污染物与微生物的接触面积;③具备一定的空隙率,以防止堵塞和减小阻力;④具有一定的结构强度和防腐蚀能力;⑤易于获得,使用寿命长。

生物滤池的填料应能充当微生物的载体,使微生物形成生物膜,将填料颗粒团团围住,并且还能向微生物提供生活必须的营养,这些营养物质可以循环利用。目前国外生物滤池一般采用由堆肥、泥炭、木屑、植物枝等混合后形成的活性填料。生物滴滤池的填料应有较好的持水性,如炉渣、碎石、陶粒、珍珠岩等,以保持生物滴滤池正常运行所需的液体循环,其本身不一定含有微生物新陈代谢所需的微量元素和营养物质。生物洗涤塔一般采用多孔、结构疏松的惰性填料,如聚苯乙烯、岩石粒等。羌宁等<sup>[25]</sup>对气体生物滴滤池载体性能进行了比较研究,认为:丝网和具丝网结构的 ACOF 挂膜量大,降解能力强,多面小球的降解性能次之,炉渣最差。魏在山等<sup>[26]</sup>对生物膜填料塔的七种填料进行研究,结果表明其净化性能依次为:海藻石 > 轻质陶块 > 陶粒 > 瓷环 > 不锈钢环 > 煤渣 > 塑料环。

### 2.3.2 反应器中的微生物

生物膜法净化废气是以多种微生物(一般是细菌、真菌、酵母菌)降解不同的化合物的能力为基础。同时通过生物学显微镜观测结果表明,还有少量原生动物、微型后生动物等<sup>[1,11]</sup>。在有氧条件下,这些微生物将有机物氧化为简单无机物(如水和二氧化碳等)。其中,部分有机物被转化为新细胞物质。

由于被处理的污染物的成分以及微环境条件(如湿度、温度、pH 值等),会繁殖出不同的微生物种群<sup>[4]</sup>。一般高湿度、pH 值为 7~8 的环境适合细菌生存;低湿度、pH 值为 3~5 时真菌会大量繁殖。对于水溶性好的污染物,可利用适于在水中生存的细菌进行生物降解;对于难溶于水的污染物,可由真菌代替细菌进行生物降解。特别是对于某些有机物,真菌的降解能力高于细菌<sup>[27]</sup>。据报道<sup>[28]</sup>,Braun 利用木片上培养的白腐真菌处理含芳香醇的有机气体。郭静等<sup>[13]</sup>对反应器中微生物的生长状况进行了分析:发现生物膜中的生物相当丰富,形成了由细菌、真菌、藻类、原生动物、后生动物及肉眼可见的其它生物群体所组成的一个较稳定的体系。丝状菌在生物膜净化有机污染物的过程中起着重要作用。乔铁军等<sup>[29]</sup>也进行了生物活性滤池中微生物的生长研究,结果表明:在活性滤池中微生物的生长速度是不同的,异养细菌生长速度最快,亚硝化细菌次之,硝化细菌最慢。三大微生物类群之间不存在明显的竞争关系,而在各个类群内部之间则表现为对基质的竞争关系。孙珮石等<sup>[30]</sup>对生物法废气净化专用微生物菌种及其作用的研究表明,气相培育驯化法所得菌种对废气的净化性能明显优于液相法的菌种。

## 3 生物法废气净化技术的发展现状及问题改进

在以前研究的基础上,孙珮石课题组在 863 计划的支持下,进行了生物膜填料塔处理工业废气相关问题的进一步研究,主要内容包括用生物膜填料塔净化二硫化炭、氮氧化物、甲醛、苯系物以及甲苯菌种的优化培养。初步实验结果表明,甲醛为易溶性有机物,经生物膜填料塔处理后,净化效率可达 99.5%。经过两个月的挂膜处理,氮氧化物处理效率可达 86%,二硫化炭的净化效率也达 70%。这些初步实验结果表明:各污染物的净化效率不同是由于各装置挂膜的情况不同,处理效率还受多种因素的影响,具体情况有待于进一步研究。

由于生物膜法处理低浓度有机废气具有传统方法不可比拟的优越性和安全性,已成为世界工业废气净化研究的前沿热点课题之一<sup>[31]</sup>。由于生物法处理废气是一项新技术,它涉及到生物反应器、填料、微生物的驯化及培养,影响因素多而复杂,有关理论研究和实际应用还不够深入、广泛,所以还存在一些问题有待进一步解决。

1) 填料的选择和开发:对于生物滤池和生物滴滤池,深入研究填料的特性,开发更适合微生物生长的填料是十分必要的。另外,填料还影响污染物在气-液两相中的分配系数。根据填料应具备的条件和微生物的生长特点,可以开发一种比表面积大又能让少量原生动物、微型后生动物等更好的生存的填料,这样可以提高废气的净化效率。

2) 动态负荷的研究:目前,大多生物法处理研究都是以单一组分(或几个简单组分组合)作为实验对

象.气体负荷变化也是非常有序、平稳的,对于非常态、多组分混合气的研究较少.以后应进一步加强这方面的研究,拓宽范围,解决一系列实际运用中碰到的问题.

3) 菌种的培养和改造:生物膜法处理废气的关键是选择适合的菌种进行生物降解.但是,现在并没有一整套提供工业应用菌种的技术,这给实际运用造成很大的困难.针对这种情况可以在实验室条件下培养出能处理各种有机物的不同菌种,建立一个微生物菌种库,这将为工业应用提供良好的基础.昆明理工大学孙珮石等人在863计划的支持下已经开始进行建立净化废气中VOC<sub>s</sub>,NO<sub>x</sub>,SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S等的菌种库的研发工作.另外,由于现在大部分菌种只适用于处理单一的有机污染物,故可以通过传统技术和现代生物技术对菌群结构进行改造和调控,提高其降解效率,扩大降解污染物范围,获得高效降解废气中污染物的微生物菌种.

#### 参考文献:

- [1] 杨显万,孙珮石,黄若华,等.生物法净化低浓度挥发性有机废气研究[J].中国工程科学,2001,3(9):64~68.
- [2] 陈建孟,王家德,等.生物技术在有机废气处理中的研究进展[J].环境科学进展,1998,6(3):30~36.
- [3] 王家德,唐翔宇,等.有机废气的生物处理概述[J].上海环境科学,1998,17(4):21~24.
- [4] 李琳,刘俊新.挥发性有机污染物与恶臭的生物处理技术及其工艺选择[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(5):41~47.
- [5] 孙珮石,杨显万,等.生物法净化低浓度挥发性有机废气的动力学探讨[J].环境科学学报,1999,19(2):153~158.
- [6] 孙珮石,黄兵,等.生物法净化低浓度挥发性有机废气的吸附-生物膜理论模型与模拟研究[J].环境科学,2002,23(3):14~17.
- [7] 孙珮石,等.生化法净化低浓度挥发性有机废气的动力学模式研究[J].上海环境科学,1997,16(8):13~17.
- [8] 杨义飞,姜安玺,等.生物脱臭技术研究进展[J].环境保护科学,2001,27(6):3~6.
- [9] 岡田和夫,产业と环境,1989,16(12):58~62.
- [10] 张永奎,王安,等.微生物处理含SO<sub>2</sub>气体的试验研究[J].环境工程,2001,19(5):30~32.
- [11] Ottengraf S P P, Van Den Oever A H C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter[J]. Biotech Bioeng, 1983, 25:3089~3102.
- [12] 李国文,胡国营,马广大,等.生物过滤塔甲苯降解性能研究[J].环境科学,2001,22(2):31~35.
- [13] 郭静,邵敏,等.生物滤池对气相和液相中污染物质的净化[J].环境科学研究,2002,15(6):35~38.
- [14] 牛学义.生物滤池处理废气技术在城市污水处理厂废气净化中的应用[J].给水排水,2000,26(1):16~19.
- [15] 刘永慧,孙玉梅,全雯,等.生物过滤床处理甲苯和乙酸乙酯混合气体[J].化工学报,2002,53(8):853~856.
- [16] 季学李,羌宁,等.生物滴滤器净化甲苯废气研究[J].上海环境科学,2000,19(8):369~372.
- [17] 王家德,陈建孟,庄利.生物滴滤池处理二氯甲烷研究[J].中国环境科学,2002,22(3):214~217.
- [18] 李国文,等.生物滴滤塔中挥发性有机物降解模型及应用[J].中国环境科学,2001,21(1):45~48.
- [19] 孙珮石,杨显万,等.生物膜填料塔净化有机废气研究[J].中国环境科学,1996,16(2):92~95.
- [20] 孙珮石,杨显万,黄若华,等.生物法净化低浓度甲苯废气装置及其操作特性[J].化工学报,1998,49(3):316~321.
- [21] 孙珮石,杨显万,黄若华,等.再生胶工业废气的生物净化研究[J].环境工程,2001,19(6):37~39.
- [22] Findlay G Edwards et al. Biological Treatment of Airstreams Contaminated with VOCs: An Overview. [J]. Water Science and Technology, 1996, 34(3~4): 565~571.
- [23] Warren J Swanson et al. Biofiltration: Fundamentals, Design and Operation Principles, Applications [J]. Journal of environmental Engineering, 1997, 123(6): 538~546.
- [24] 羌宁.气态污染物的生物净化技术及其应用[J].环境科学,1996,17(3):87~90.
- [25] 羌宁,季学李,顾国维.气体生物滴滤池载体性能比较研究[J].环境科学,2001,21(1):45~48.
- [26] 魏在山,孙珮石,黄若华,等.生物法净化低浓度有机废气填料选择研究[J].重庆环境科学,2001,23(2):40~41.
- [27] 任南琪,等.水污染控制微生物学[M].哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1993.
- [28] Johan W. van Groenestijn, Paul G. M. Hesselink. Biotechniques for air pollution control [J]. Biodegradation, 1993, 4: 283~301.
- [29] 乔铁军,于鑫,张晓建.生物活性滤池中微生物的生长研究[J].重庆环境科学,2003,25(4):26~28.
- [30] 孙珮石,黄兵,等.生物法废气净化专用微生物菌种及其作用[J].中国环境科学,2002,22(1):28~31.
- [31] 何坚,季学李,等.生物滴滤池处理挥发性有机物的进展[J].上海环境科学,1999,18(6):261~263.