

生物滴滤池处理二氯甲烷废气研究

王家德,陈建孟,庄 利 (浙江工业大学环境科学与工程研究所, 浙江 杭州 310032)

摘要: 在 $\phi 50 \times 750\text{mm}$ 装有聚丙烯散堆填料的生物滴滤池内进行二氯甲烷废气处理可行性研究。由工厂活性污泥经驯化培养得到的菌种在此填料上挂膜约需30d。空塔气速、进口浓度对二氯甲烷的去除率有较大影响。当二氯甲烷进口浓度为 $0.70\sim 3.12\text{g}/\text{m}^3$ 、空塔气速为 $30.6\sim 122.4\text{m}/\text{h}$ 时,二氯甲烷的去除率为45.1%~99.1%。滴滤池中的酸性环境对二氯甲烷的降解有影响。

关键词: 有机废气; 生物滴滤池; 二氯甲烷

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2002)03-0214-04

Studies on treatment of waste gas containing dichloromethane using biotrickling filter. WANG Jia-de, CHEN Jian-meng, ZHUANG Li (Institute of Environmental Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China). *China Environmental Science*. 2002,22(3): 214~217

Abstract: In a $\phi 50 \times 750\text{mm}$ biotrickling filter packed with randomly-stacked polypropylene, the possibilities of treating waste gas containing dichloromethane was studied. A bacterium strains obtained from facility's activated sludge through domestication and culture was inoculated over the surface of the packing to form a biofilm after 30 days. The empty-bed gas velocity and the inlet concentration had great effect on the removal rate of dichloromethane. When the inlet concentration of dichloromethane was $0.70\sim 3.12\text{g}/\text{m}^3$ and the empty-bed gas velocity was $30.6\sim 122.4\text{m}/\text{h}$, the removal rate was 45.1%~99.1%. The acid environment in the filter could influence the degradation of dichloromethane.

Key words: organic waste gas; biotrickling filter; dichloromethane

二氯甲烷因其广泛的用途而在环境介质中大量存在。由于其沸点低(101.3kPa 时 40.1°C)、蒸气压高(20°C 时 47Pa)、气态排放是其进入环境的主要方式。二氯甲烷属低毒类物质,但其蒸气的麻醉性强,大量吸入会引起急性中毒,出现鼻腔疼痛、头痛、呕吐等症状;慢性中毒时会引起眼花、疲倦、食欲不振、造血功能受损、红血球减少等。在德国,排放的工业废气中二氯甲烷浓度必须低于 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 。

近10年来,生物过滤技术因其较低的操作运行费及较好的安全性,在低浓度有机废气($<2.0\text{g}/\text{m}^3$)治理领域受到重视^[1~6]。其中,操作相对简单、维护方便的生物滤池工艺已开始工业化应用。但是这种生物滤池有一个很大的局限性,即不能方便、及时地调节生物环境,如卤代烃一类化合物降解后产生大量酸性物质,如不及时调节会影响生物活性。

针对上述情况,在二氯甲烷降解菌研究基础

上,进行了生物滴滤池处理二氯甲烷废气实验。建立了一个与生物滤池极为类似的反应器,容积为 0.785dm^3 ,不同之处是液相通过泵来循环,可灵活地调节液相pH值和营养物浓度。

1 材料与方法

1.1 微生物

实验用的假单胞杆菌属GD11菌株为制药厂生化曝气池活性污泥驯化获得^[7]。

1.2 培养基

无机盐培养基参考文献[6]。

1.3 生物滴滤池

实验装置如图1所示。在 $\phi 50 \times 750\text{mm}$ 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400mm,填料几何比表面积 $118\text{m}^2/\text{m}^3$ 。距塔底120mm处为直径50mm、孔径3mm、孔

收稿日期: 2001-09-07

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(297049)

间距3mm的不锈钢支撑板;填料层顶部平置一直径50mm、孔径3mm、孔间距3mm的铝制平板,这种结构有利于液体径向分布。贮槽中的营养液经泵提升循环,流量由阀门控制,由转子流量计(1.0~100L/h)测定流量。循环液pH值由NaOH(4kg/m³)和K₂HPO₄(1kg/m³)溶液调节,并采用pH自动调节器监控。实验条件为:pH6.5±0.5,温度28.5±2℃。

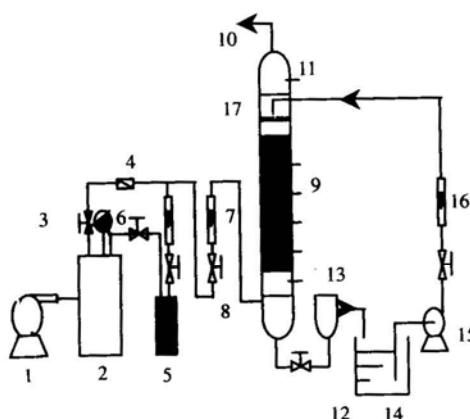


图1 生物滴滤池净化二氯甲烷实验装置

Fig.1 Schematic of biotrickling filter eliminating dichloromethane

- 1.气泵 2.缓冲罐 3.截止阀 4.止回阀 5.二氯甲烷发生罐 6.压力表
- 7.气体转子流量计 8.气体入口 9.滴滤池 10.气体出口 11.采样口
- 12.温控系统 13.液封容器 14.贮槽 15.循环泵
- 16.液体转子流量计 17.液体分布器

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,在填料层内自上而下流动,最后经池底回流至贮槽内,完成整个循环。二氯甲烷模拟气体从塔底进入,在上升过程中与填料表面的生物膜接触,经气液相间传质,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体二氯甲烷的缓冲罐得到。缓冲罐温度20℃,气体流量0.14m³/h时,二氯甲烷蒸发速度3.84g/h,这个值和20℃的二氯甲烷分压值(47.2Pa)非常接近,当气体流量0.05~0.25m³/h时,进气中二氯甲烷浓度与空气流量几乎成线性关系。

1.4 二氯甲烷浓度分析

二氯甲烷浓度由102GD(上海分析仪器总厂)型气相色谱仪热导监测器检测。载气为氢气,柱温70℃,检测温度90℃,桥电流200mA。二氯甲烷在柱中的保留时间为8.02min。

2 结果与讨论

2.1 生物滴滤池稳态过程

假单胞杆菌属GD11菌株经无机盐培养基中添加二氯甲烷0.2%(V/V)分批培养后,按20%接种量对循环液接种。为保证菌体在填料层生长良好,定期添加营养液A^[6]和NaOH/K₂HPO₄溶液。

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7d,在填料和塔壁接触区域内有土色的菌膜;挂膜20d,填料上已均匀挂上一层土色的生物膜;挂膜30d,部分生物膜颜色加深为深褐色。

图2为生物滴滤池在空塔气速50m/h、二氯甲烷浓度0.7~3.12g/m³条件下,2个月运行过程中二氯甲烷去除率的动态变化。生物膜稳定后,二氯甲烷去除率为72.0%~99.1%。期间,间断数天后再次通入模拟气体,系统很快恢复原来的去除效率,这对间断性工业废气治理是非常重要的。当不加入NaOH时,pH值会很快降至3.5,当pH调至6.5±0.5,系统去除负荷数天后又得到恢复,这说明系统对动态负荷适应性较强。

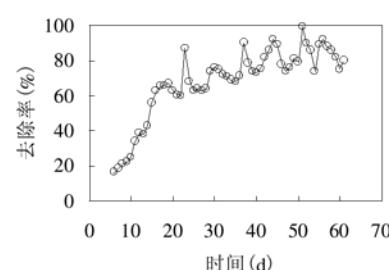


图2 生物滴滤池处理二氯甲烷的动态变化

Fig.2 Performance of biotrickling filter eliminating dichloromethane during experimental period

2.2 二氯甲烷沿滴滤池填料层轴向浓度分布

实验测定了滴滤池中不同进口浓度污染物

沿填料层的分布(图3).空塔气速为95m/h.

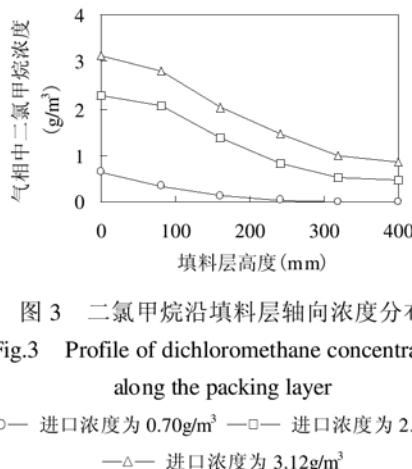


图3 二氯甲烷沿填料层轴向浓度分布

Fig.3 Profile of dichloromethane concentration along the packing layer

—○— 进口浓度为 $0.70\text{g}/\text{m}^3$ —□— 进口浓度为 $2.30\text{g}/\text{m}^3$
—△— 进口浓度为 $3.12\text{g}/\text{m}^3$

同一空塔气速条件下,生物滴滤池对二氯甲烷的去除率受进口浓度影响较大.低浓度气体(浓度 $0.70\text{g}/\text{m}^3$)其去除率为 99.1%;而对于高浓度气体(浓度 $3.12\text{g}/\text{m}^3$)去除率仅为 72%.从填料层轴向浓度分布来看,对较高进口浓度的废气,要得到同样低的出口浓度,则需通过增加填料层高度或进行几个滴滤池串联来获得.

在空塔气速 $95\text{m}/\text{h}$,进口浓度为 $0.70, 2.30, 3.12\text{g}/\text{m}^3$ 时,二氯甲烷去除负荷分别为 $20.9, 60.5, 74.2\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$,去除负荷随着进口浓度增加而增大.

2.3 空塔气速对二氯甲烷去除率的影响

生物滴滤池对有机物去除率除受进口浓度影响外,还与停留时间有关,空塔气速与停留时间成反比关系.图4给出了3个不同进口浓度时二氯甲烷去除率随空塔气速的变化.

从图4可以看出,空塔气速对不同进口浓度有机物去除率的影响幅度不一样.对低浓度气体(浓度 $0.70\text{g}/\text{m}^3$),气速对二氯甲烷去除率影响幅度较小;而对高浓度气体(浓度 $3.12\text{g}/\text{m}^3$),气速对二氯甲烷去除率影响幅度较大.当二氯甲烷进口浓度为 $0.70\sim 3.12\text{g}/\text{m}^3$ 、空塔气速为 $30.6\sim 122.4\text{m}/\text{h}$ 时,二氯甲烷的去除率为 $45.1\sim 99.1\%$.主要是生物滴滤池去除废气中有机物受两方面影响:生物对有机物的降解速率和有机物从气相到液相的传质速率.根据传质速率方程,结合实验结果可知,

对于低浓度气体,传质系数一定的情况下,推动力(ΔC)相对较小,与生物降解速率相比,传质速率成为控制速率,即去除率主要受传质速率控制;而对较高浓度气体,推动力(ΔC)相对较大,传质速率转为非控制速率,此时生物降解速率成为控制速率,即去除率以生物降解速率控制为主,故空塔气速对其影响明显.

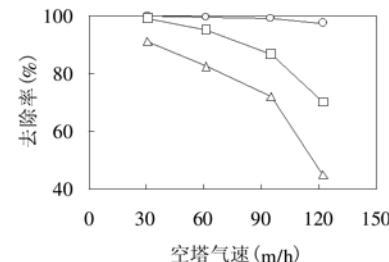


图4 空塔气速对二氯甲烷去除率的影响

Fig.4 Effect of gas velocity on dichloromethane elimination rate

—○— 浓度为 $0.70\text{g}/\text{m}^3$ —□— 浓度为 $2.30\text{g}/\text{m}^3$ —△— 浓度为 $3.12\text{g}/\text{m}^3$

2.4 pH值对二氯甲烷去除率的影响

生物滴滤池在降解二氯甲烷过程中有HCl产生,从而导致微生物降解环境呈酸性.为此,实验研究了pH值对二氯甲烷去除率的影响规律.实验条件为空塔气速 $91.7\text{m}/\text{h}$ 、进口浓度 $2.02\text{g}/\text{m}^3$ 、温度 28.5°C 、循环液流量 $0.06\text{m}^3/\text{h}$.

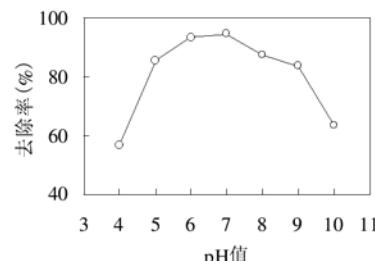


图5 pH值对二氯甲烷去除率的影响

Fig.5 Effect of pH on dichloromethane elimination rate

从图5可知,低pH值(<5.0)和高pH值(>9.0)对二氯甲烷去除率影响明显.pH值为 $5.0\sim 9.0$ 时,二氯甲烷的去除率为 $83.7\%\sim 94.6\%$;而当pH值从 5.0 降至 4.0 时,二氯甲烷的去除率从 85.6% 降

至 56.7%; pH 值从 9.0 升至 10.0 时,去除率从 83.7% 降至 63.5%. 这表明酸碱环境对二氯甲烷降解菌的活性有影响. 故生物滴滤池运行时, 需适时调节 pH 值, 以保持其生物环境相对稳定. 对于生物降解后产酸的情况, 如二氯甲烷降解, 调节的方法是加入 NaOH 溶液. 但菌体的代谢产物 HCl 和 NaOH 中和后会产生 NaCl, 从二氯甲烷降解菌的研究得知, 一定浓度的 NaCl 会对二氯甲烷的降解起抑制作用. 因此有关滴滤池中 NaCl 对二氯甲烷去除率的影响还需作进一步研究.

3 结论

3.1 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.

3.2 进口浓度和空塔气速对二氯甲烷的去除率有较大的影响. 当二氯甲烷进口浓度为 0.70~3.12g/m³、空塔气速为 30.6~122.4m/h 时, 二氯甲烷的去除率为 45.1~99.1%. 在适宜操作条件下, 生物滴滤池能有效地去除废气中二氯甲烷. 当空塔气速为 95.0m/h、进口浓度为 0.70g/m³ 时, 二氯甲烷的去除率达 99.1%.

3.3 酸碱环境对二氯甲烷降解菌的活性有影响. 在实验条件下, pH 值为 5.0~9.0 时, 二氯甲烷的去除率为 83.7%~94.6%; 而当 pH 值从 5.0 降至 4.0 时, 二氯甲烷的去除率从 85.6% 降至 56.7%; pH 值从 9.0 升至 10.0 时, 去除率从 83.7% 降至 63.5%.

参考文献:

- [1] Deshusses M A, Hamer G, Dunn I J. Behavior of biofilters for waste gas biotreatment [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29 (4): 1048~1058.
- [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] 王家德, 陈建孟, 于建明. 二氯甲烷降解菌的研究 [J]. 中国环境科学, 2001, 21(6): 503~506.

作者简介: 王家德(1968-),男,浙江常山县人,浙江工业大学环境科学与工程研究所讲师,在职博士,主要从事环境生物技术和环境电化学等领域研究. 承担了浙江省自然科学基金项目“生物膜填料塔净化有机废气的传质-降解过程”、浙江省科技厅重点资助项目“工业有机废气回收净化系统”、“电催化氧化技术处理高浓度有机废水的应用研究”等研究工作. 发表论文 10 余篇.

环保信息

加强汞行业环境保护专项工作启动 为进一步加强我国汞行业的环境管理, 加快禁止和限制汞生产使用的步伐, 有效防止汞流失, 切实消除汞污染, 避免类似日本水俣病的汞害事件在我国发生. 日前, 国家环境保护总局、国家经贸委联合开展了加强汞行业环境保护的专项工作. 国家环境保护总局还决定, 将汞加工利用和使用环节的环境保护工作作为今后危险废物和化学物质环境管理的重点工作来抓.

此次专项工作主要包括以下内容: 一是组织地方环保、经贸部门和有关行业中介机构对汞加工利用行业开展调研工作. 二是在对汞行业进行全面调研的基础上, 制定加强汞行业的环境管理各项法规, 为开展汞行业环境管理工作提供依据. 三是制订汞产品替代规划, 并规划、建设好集中化、大型化的汞加工利用生产设施, 彻底改变汞流失严重的局面.

摘自《中国环境报》

2002-04-03