

膜生物反应器处理甲苯废气的降解特性及传质过程强化

陈蓉 曹明福 王永忠 苗峻赫 朱恂 田鑫

(重庆大学低品位能源利用及系统教育部重点实验室,
重庆大学工程热物理研究所,重庆 400030)

摘要 设计了一种气相空间带方形扰流柱结构的平板膜生物反应器,进行了甲苯降解废气净化实验,并与未加入方形扰流柱结构的反应器进行了对比。实验研究了甲苯入口浓度和气体流量对甲苯降解效率和传质速率的影响,结果表明,随着甲苯入口浓度和气体流量的增加,膜生物反应器降解效率降低,甲苯的传质速率增大,气相空间加入方形扰流柱后,甲苯在反应器中的传输得到了强化,降解效率最大提高了8%。

关键词 膜生物反应器 生化降解 降解效率 传质速率 方形扰流柱

中图分类号 X701.7 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)01-0253-05

Toluene biodegradation characteristics and mass transport enhancement in membrane bioreactors

Chen Rong Cao Mingfu Wang Yongzhong Miao Junhe Zhu Xun Tian Xin

(Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education,
Institute of Engineering Thermophysics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract In this work, membrane bioreactor with the square-shape pins in the gas chamber was designed to carry out the toluene degradation experiment and the results are compared with the bioreactor without the square-shape pins. With this new bioreactor, the effects of the inlet toluene concentration and gas flow rate on the removal efficiency and toluene transfer rate were investigated. The experimental results indicate that the removal efficiency decreased and toluene transfer rate increased with increasing the inlet toluene concentration and gas flow rate for both the bioreactor designs with and without the square-shape pins in the gas chamber. It is also found that the bioreactor with the square-shape pins yields higher removal efficiency with about 8% increment and toluene transfer rate than the one without the square-shape pins due to enhanced mass transfer resulting from the added pins.

Key words membrane bioreactor; biodegradation; removal efficiency; mass transfer rate; square-shape pin

随着社会经济的发展和人们环保意识的增强,工业发展带来的环境问题引起了人们的广泛重视^[1]。特别是挥发性有机物(VOCs)由于其不仅会污染环境还会极大地危害人体健康,因此有效降解VOCs尤为重要。近年来,微生物法处理VOCs以其净化效果好、操作稳定、投资运行费用低、能耗小、无二次污染等优点日益受到环保学者的青睐^[2-4]。

生物处理废气的原理主要是将气态污染物转移到液相或固体表面的液膜中,然后利用微生物的代谢过程将废气中各种有机物降解为无害的无机物

(CO₂和H₂O)^[5]。生物法处理工艺主要有传统的生物过滤塔、生物滴滤塔、生物洗涤床以及新兴的膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)^[6]。膜生物反应器可以实现气相和液相的分离以及减少占地面积,解决了传统的生物废气处理装置通常会遇到的填料床酸化、湿度控制困难以及在处理高浓度污染

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50806086);国家杰出青年基金资助项目(50825602)

收稿日期:2011-08-10;修订日期:2011-10-20

作者简介:陈蓉(1977~),男,博士,副教授,主要从事环境治理中的关键热物理问题的研究工作。E-mail: rchen@cqu.edu.cn

物时生物膜过量生长堵塞填料床的难题,所以具有很好的发展前景^[7-9]。此外,在这种生物反应器中,废气污染物穿过膜进入液相,然后被微生物降解^[10]。膜生物反应器具有条件温和、选择性强及降解产物不抑制反应等优点,得到日益广泛的应用^[11]。目前大部分膜生物反应器的研究集中在废水的处理上^[12]。在 MBR 降解有机废气过程中气相中的污染物的传输与微生物的生化反应过程相耦合,影响因素多而复杂^[13]。如何有效地强化污染物在气相中的传输从而提高 MBR 的性能十分关键,而目前在这方面的研究还十分有限^[14,15]。

本实验设计了一种气相空间带有方形扰流柱的平板膜生物反应器以强化污染物的传输,并进行甲苯废气降解实验。通过研究不同甲苯入口浓度和气体流量下反应器甲苯的降解效率和传质速率,探讨这种带有方形扰流柱结构的气体渗透腔对甲苯传输以及对反应器甲苯的降解特性的影响,并与未加入方形扰流柱的反应器进行对比。

1 实验材料及方法

1.1 实验装置

本实验系统如图 1 所示。实验循环系统如图 1 所示。实验系统主要由膜生物反应器、过滤瓶(1 000 mL)、蠕动泵(四通道)、空气泵、广口瓶(500 mL)、恒温水域(30 ℃)以及气体流量计所构成。可视化平板式膜生物反应器采用有机玻璃制成,由气体渗透腔、硅橡胶复合膜和营养液循环腔组成,其中气体渗透腔尺寸为 20 cm(长)×2 cm(宽)×0.2 cm(厚),营养液循环腔尺寸为 20 cm(长)×2 cm(宽)×0.5 cm(厚)。为了加强气相空间的扰动,在反应器气相空间均匀布置长、宽、高均为 2 mm 的方形扰流柱,沿反应器长度和宽度方向相邻两柱子间距为 2 mm,由此设计出气相空间带方形柱子结构的反应器。渗透膜材料为硅橡胶复合膜(PDMS/PA),作为生物膜生长的载体和分离气液两相的介质,膜的有效面积为 40 cm²。蠕动泵将液相循环液(微生物细菌生长所需营养液)泵入反应器主体,流量控制在 20 mL/min,气相侧由动态鼓泡法制备有机废气,分两路将直接鼓泡法制备的废气与直接泵入的空气在集气瓶中混合再通入反应器,以此来控制混合气体的浓度及流量。挂膜启动实验中,采用循环液挂膜法对膜生物反应器进行挂膜。挂膜时,在储液瓶中加入营养液,将

先期培养的高效降解甲苯废气的假单胞细菌接入到营养液中,在挂膜过程中监控膜生物反应器降解效率的变化。

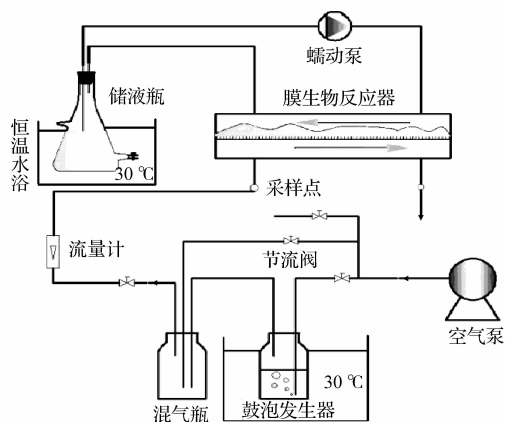


图 1 实验装置系统图

Fig. 1 Schematic of experimental system

1.2 实验方法

本实验选用课题组前期驯化得到的对甲苯具有高效降解性能的假单胞菌属的短杆菌。在挂膜开始前,以 10% 的接种量将扩大培养的菌悬液接入到无机盐培养液中,通过循环液的循环让菌种在硅橡胶复合膜上附着并生长。无机盐营养液具体组成为: $K_2HPO_4 \cdot H_2O$ 0.579 g/L、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1.077 g/L、 KH_2PO_4 0.822 g/L、 NH_4NO_3 2 g/L、 $CaCl_2$ 0.015 g/L、 $MgSO_4$ 0.15 g/L、 $FeSO_4$ 0.025 g/L、 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0.004 g/L、 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 0.004 g/L、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0.003 g/L。挂膜启动过程中,人工甲苯废气采用动态法配置,循环液流动采用闭式循环方式。实验在常温 20~25 ℃ 条件下进行,挂膜启动阶段气体流量为 40 mL/min,循环液流量为 30 mL/min,甲苯浓度维持在 1 g/m³ 左右。

1.3 测试方法

气相甲苯浓度采用气相色谱仪(GC)SC-2000(四川仪表九厂)测量;MBR 液相压力损失采用 Validyne Dp15-22 压力传感器(美国)测量;循环液吸光度(OD_{600 nm}值)利用 722N 型分光光度计(上海精科)测量;气体流量采用 LBZ-2 转子流量计测量。

1.4 反应器性能评价

本实验通过降解效率、传质速率和传质通量等指标评价膜生物反应器中甲苯的传输及降解特性,分别定义如下:

1.4.1 降解效率

甲苯气体的降解效率可由下式表达:

$$\eta = \frac{C_g^{in} - C_g^{out}}{C_g^{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

C_g^{in} ——进口甲苯浓度 (g/m^3);

C_g^{out} ——出口甲苯浓度 (g/m^3)。

1.4.2 传质速率

传质速率为单位膜面积的传质通量:

$$\gamma = \frac{J}{A'} \quad (2)$$

式中:

A' ——渗透膜面积 (m^2);

J ——传质通量 (mg/min), 可由下式确定:

$$J = Q_g \times C_g^{in} \times \eta \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中:

Q_g ——气体流量 (mL/min)。

2 实验结果及分析

2.1 甲苯浓度变化时降解性能的对比

实验条件:液相 pH 保持在 7 左右,液相流量为 1.5 L/h, 环境温度为 20 °C, 气体流量为 37.5 mL/min, 改变甲苯入口浓度, 研究反应器气相空间加入方形柱子之后降解效率、传质速率的变化情况, 并与未加入方形扰流柱结构的反应器进行对比。

2.1.1 方形扰流柱结构对降解效率的影响

加入方形扰流柱结构前后反应器对甲苯的降解效率变化曲线如图 2 所示。由图 2 可知, 气相空间加入方形扰流柱后反应器的降解效率有所提高。当甲苯入口浓度为 0.5 g/m^3 时, 与反应器未加入方形扰流柱气相空间相比, 降解效率提高较明显, 增大了 8%, 而随着甲苯入口浓度的升高, 降解效率的提高幅度相应减小。这主要是因为, 气体在气相空间流速很小, 属层流状态, 甲苯在气相中的传输以扩散为主。加入扰流柱后, 气相空间的流动边界层被打破, 在气相空间中形成扰动, 使气相空间内甲苯由气相主流区到渗透膜界面的传输得到强化, 从而提高甲苯的降解性能。MBR 降解甲苯在低浓度段属于传质控制过程, 因此加强传质更有利于提高降解效率; 而在高甲苯浓度时, 浓度的提高可使甲苯的传质驱动力增大, 削弱了气相扰动带来的强化作用, 降解效率的增幅变小。因此, 高浓度对扰动的强化作用有所削弱, 低浓度段扰动的加强效果明显。

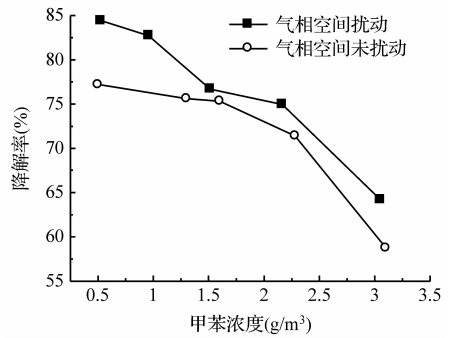


图 2 气相空间带和不带方形扰流柱的反应器降解效率对比

Fig. 2 Comparison of removal efficiency of membrane bioreactors with/without square-shape pins in gas chamber at different toluene concentrations

2.1.2 方形扰流柱结构对传质速率的影响

加入方形扰流柱结构前后反应器对甲苯的传质速率变化曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 气相空间加入方形扰流柱后反应器的传质速率要大于未加入方形扰流柱反应器。这主要是因为与未加入方形扰流柱的反应器相比, 方形扰流柱的加入改变了原有流动状态, 强化了气相空间与渗透膜的传质, 流动加强传质系数也就增大, 所以传质速率增大。

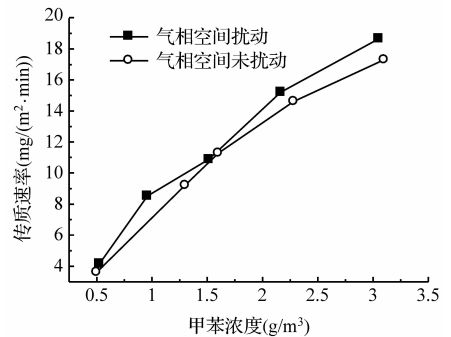


图 3 气相空间带方形扰流柱的反应器传质速率对比

Fig. 3 Comparison of mass transfer rate of membrane bioreactors with/without square-shape pins in gas chamber at different toluene concentrations

2.2 气体流量变化时降解性能的对比

实验条件:液相 pH 保持在 7 左右,液相流量为 1.5 L/h, 环境温度为 20 °C, 甲苯浓度为 0.5 g/m^3 , 分别在气体流量为 20、37.5、75、120 和 200 mL/min 时, 研究反应器气相空间加入方形扰流柱之后降解效率、传质速率的变化情况, 并与未加入方形扰流柱结构的反应器进行对比。

2.2.1 方形扰流柱结构对降解效率的影响

气体流量变化时,加与未加方形扰流柱前后反应器对甲苯的降解效率变化曲线如图4所示。由图4可知,随着气体流量的增加,甲苯的降解效率降低,气相空间加入扰流柱后反应器的降解效率要高于原有反应器,实验工况下平均提高效率约为6%。其原因如上所述,加入方形扰流柱后,气相空间的流动边界层被打破,甲苯的传输得到强化,使得更多甲苯通过渗透膜进入生物膜被微生物生化降解,所以降解效率提高。

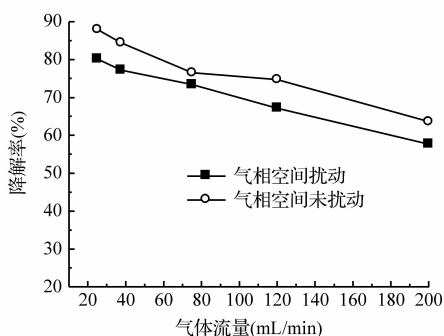


图4 气相空间带方形扰流柱的反应器降解效率对比

Fig.4 Comparison of removal efficiency of membrane bioreactors with/without square-shape pins in gas chamber under different gas flow rates

2.2.2 方形扰流柱结构对传质速率的影响

加入方形扰流柱前后气体流量变化时反应器对甲苯的传质速率对比曲线如图5所示。由图5可知,随着气体流量的增加,甲苯的传质速率提高,加入方形扰流柱后反应器的传质速率大于原有反应器,并且随着气体流量的增加,增量变大。带方形扰流柱结构的反应器的传质速率大于不带方形扰流柱

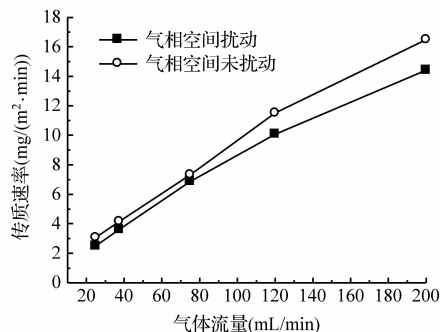


图5 气相空间带方形扰流柱的反应器传质速率对比

Fig.5 Comparison of the toluene transfer rate of membrane bioreactors with/without square-shape pins in gas chamber under different gas flow rates

结构反应器的主要原因在于扰流柱的加入破坏了气体边界层,强化了甲苯到渗透膜界面的传输,从而提高了传质速率。随着气体流量的增加,在2种反应器当中,甲苯由气相主流区到渗透膜边界的传输会得到相应强化,在扰流柱及流速的共同作用下,使得甲苯传质速率的增量随着气体流量的增大而增大,同时扰流柱结构获得了相对较高的甲苯传质速率。

3 结论

通过对气相空间带方形扰流柱结构反应器的性能实验研究表明,随着甲苯入口浓度和气体流量的增加,膜生物反应器降解效率降低,甲苯的传质速率增大;与未加入方形扰流柱结构的反应器相比,加入方形扰流柱后,反应器气相空间的流动状态发生改变,打破了流道内的层流流动,强化了甲苯由气相主流区到渗透膜界面的传输,传质系数增大,反应器降解效率提高。本研究为膜生物反应器结构设计和优化提供了一定的理论依据。

参考文献

- [1] Kumar A., Dewulf J., Luvsanjamba M., et al. Continuous operation of membrane bioreactor treating toluene vapors by *Burkholderia vietnamiensis* G4. *Chemical Engineering Journal*, **2008b**, 140 (1-3):193-200
- [2] 毛国柱, 闻建平, 刘伟, 等. 生物法净化有机废气研究进展. *现代化工*, **2002**, 22(S1):70-72
Mao Guozhu, Wen Jianping, Liu Wei, et al. Research progress of biological purification of volatile organic compounds (VOCs). *Modern Chemical Industry*, **2002**, 22(S1):70-72 (in Chinese)
- [3] 吕阳, 吕炳南, 刘京, 等. 生物技术在挥发性有机化合物处理中的应用研究. *环境保护科学*, **2008**, 34(3):1-7
Lü Yang, Lü Bingnan, Liu Jing, et al. Research on treating VOC with bio-technology. *Environmental Protection Science*, **2008**, 34(3):1-7 (in Chinese)
- [4] Groenestijn J. W. V., Kraakman N. J. R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. *Chemical Engineering Journal*, **2005**, 113(2-3):85-91
- [5] 周家斌, 陈进富, 王铁冠, 等. 废气生物处理技术研究进展. *河南农业大学学报*, **2004**, 38(4):432-436
Zhou Jiabin, Chen Jinfu, Wang Tieguan, et al. Research progress in biological treatment technology for waste gas. *Journal of Henan Agricultural University*, **2004**, 38(4):432-436 (in Chinese)
- [6] Alberto V. F., Lucia L. M., Nelson A. P., et al.

- Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on the biofiltration of toluene vapors. *Journal of Environmental Management*, **2007**, 84(2):115-122
- [7] Kumar A, Dewulf J., Van L. H. Membrane-based biological waste gas treatment. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 136(2-3):82-91
- [8] Inge D. B., Herman V. L., Peter P., et al. Investigation of the permeability and selectivity of gases and volatile organic compounds for polydimethylsiloxane membranes. *Journal of Membrane Science*, **2002**, 215(2003):303-319
- [9] 修光利, 张晓峰, 赵康, 等. 中空纤维膜生物反应器处理二甲苯废气. *环境工程学报*, **2010**, 4(10):2287-2292
Xiu Guangli, Zhang Xiaofeng, Zhao Kang, et al. Treatment of waste gas containing xylene by a hollow fiber membrane bioreactor. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(10):2287-2292 (in Chinese)
- [10] Martine W. R., Jos T. F., Sybeh K. Membrane bioreactor for waste gas treatment. *Journal of Biotechnology*, **1998**, 59(3):155-167
- [11] 刘茉娥等编著. 膜分离技术应用手册. 北京: 化学工业出版社, **2001**
- [12] Bridle K., Stephenson T. The application of membrane biological reactors for the treatment of waste waters. *Journal of Biotechnology*, **1996**, 49(6):601-610
- [13] Poddar T. K., Majnmdar S., Sirdar K. K. Membrane based absorption of VOCs from a gas stream. *Chemical Engineering Journal*, **1996**, 42(11):3267-3282
- [14] Xiao Z. Y., Xing X. H. A membrane bioreactor with novel modules for effective biodegradation of toluene. *Biochemical Engineering Journal*, **2000**, 5(1):83-88
- [15] Jacobs P., Inge D. B., Demeestere K., et al. Toluene removal from waste air using a flat composite membrane bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, **2004**, 85(1):68-77