

# 生物过滤塔降解含乙苯废气动力学模型

王宝庆<sup>1</sup>, 马广大<sup>2</sup>

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 以陶粒作为生物过滤床的填料净化含乙苯废气. 通过对乙苯降解过程的分析, 在稳态条件下建立了生物膜内  $\Delta x$  微元上的物质平衡方程. 并通过适当假设条件, 将模型进行简化求解, 得出了零级反应方程及一级反应方程. 用实验数据对方程进行了拟合, 结果表明, 生物过滤塔对乙苯的生物降解过程为零级反应扩散限制过程. 以葡萄球菌 (*Staphylococcus*) 为乙苯降解菌, 停留时间大于 28.3 s、气体流量小于  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、入口浓度小于  $6500 \text{ mg}/\text{m}^3$  时, 用实验数据回归得出了  $\beta Q_g C_{g,\text{in}}^{1/2} = 19.22$ . 利用该方程, 针对不同的入口浓度  $C_{g,\text{in}}$ , 在一定的气速条件下可得出相应的  $\beta$  值, 将其代入方程  $C_{g(\text{h})} = C_{g,\text{in}}(1 - \beta h)^2$ , 可计算出生物过滤塔不同高度处的出口浓度  $C_{g(\text{h})}$  值. 该方程对于实际应用具有指导意义.

**关键词:** 生物过滤塔; 含乙苯废气; 动力学模型

**中图分类号:** X701

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2007)02-0293-05

## 1 前言

石油化工、橡胶再生、油漆喷涂、制药、印刷、制鞋等行业中大量使用和排放各种挥发性有机物. 国内外对生物法净化挥发性有机废气进行了一些研究. 国外学者的研究方向主要集中在以下几个方面: 滤料的优化选择<sup>[1]</sup>; 不同污染物的去除<sup>[2-4]</sup>; 反应条件的优化<sup>[5,6]</sup>(包括喷淋液、生物膜和床层压降等); 动力学模型<sup>[7,8]</sup>等. 国内学者的研究尚处于起步阶段. 孙佩石等<sup>[9]</sup>以不锈钢拉西环作为生物挂膜的介质去除废气中的甲苯, 并建立了“吸附-生物膜理论”. 李国文等<sup>[10]</sup>、刘强等<sup>[11]</sup>采用不同填料(如活性炭、拉西环、陶粒等), 利用混合菌和优势菌对苯、甲苯和二甲苯废气的生物降解行为进行了研究, 取得了较好的效果. 陈建孟等<sup>[12]</sup>利用生物滴滤池对二氯甲烷废气的降解行为进行了研究. 目前国外的研究较为充分, 而且有了一定的应用, 但在建立动力学方程时涉及的参数过多, 且难以赋值, 给实际应用带来了困难. 国内对污染物的种类、工艺参数、动力学方面研究都很缺乏. 鉴于对苯类污染物的生物净化主要集中在苯及甲基苯上, 而生物去除过程主要是化学吸附过程, 因此, 本研究以乙苯为目标物, 建立了乙苯气态污染的传质与生物降解的动力学模型并进行了简化, 从而为实际应用提供帮助.

## 2 实验

### 2.1 实验菌种

将取自污水处理厂的活性污泥混合液充分曝气活化 24 h 后用超声振荡器处理 20 min, 使污泥絮体分散均

匀. 取处理好的污泥混合液 5 mL 加入 50 mL 筛选驯化培养基中, 并加入一定浓度的乙苯, 采用摇床实验对微生物进行好氧振荡培养, 摇床温度  $28^\circ\text{C}$ , 转速 110 r/min.

**筛选驯化培养基:** 磷酸盐缓冲溶液 (21.75 g/L  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 8.5 g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 33.4 g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 5.0 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 22.5 g/L  $\text{MgSO}_4$  溶液, 36.4 g/L  $\text{CaCl}_2$  溶液, 0.25 g/L  $\text{FeCl}_3$  溶液, 微量元素溶液 [39.9 mg/L  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 42.8 mg/L  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 34.7 mg/L  $(\text{NH}_4)_6\text{Mn}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], 加入蒸馏水稀释至 1 L, 并将 pH 值调至 7.0~7.2. 经高压蒸汽灭菌, 无菌分装后, 加入一定量的液体乙苯作为唯一碳源和能源, 密封保存. **分离保存培养基:** 牛肉膏 5 g, 蛋白胨 10 g,  $\text{NaCl}$  5 g, 水 1000 mL, 琼脂 2.5%, 高压灭菌. **活化富集培养基:** 牛肉膏 5 g, 蛋白胨 10 g,  $\text{NaCl}$  5 g, 水 1000 mL, 高压灭菌.

在  $37^\circ\text{C}$  生长 24 h 后观察, 菌落不透明, 奶酪色, 光滑, 直径 2~3 mm, 呈球形, 单个、成对或成堆出现; 革兰氏染色阳性, 不运动, 不生芽孢; 在 pH 9.6, 10%  $\text{NaCl}$  和  $37^\circ\text{C}$  条件下不生长, 因此降解乙苯的优势菌种为葡萄球菌 (*Staphylococcus rosenbach* 1884)<sup>[13]</sup>.

### 2.2 载体填料

2 座滤塔采用两种陶粒作填料, 物性参数见表 1.

表 1 填料的物性参数  
Table 1 The properties of filler

Filler	Diameter (mm)	Packing density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Pore ratio	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
1#	6~8	870	0.50	590
2#	3.5 <sup>1)</sup>	760	0.43	910

Note: 1) Equivalent diameter.

收稿日期: 2006-04-10, 修回日期: 2006-07-07

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划基金资助项目(编号: 01JK186); 南开大学科研启动基金资助项目(编号: J02012)

作者简介: 王宝庆(1972-), 男, 河北省滦县人, 博士, 讲师, 环境工程专业, Tel: 022-23503519, E-mail: wangbaoqing@nankai.edu.cn.

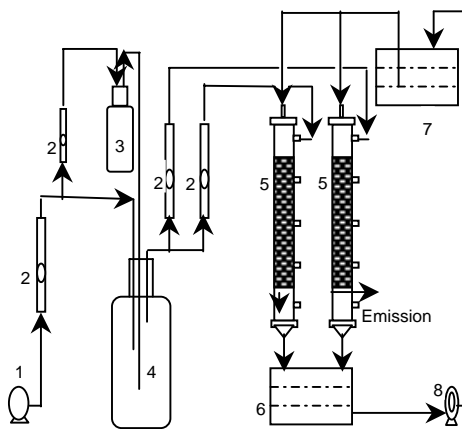
2.3 实验装置

生物过滤塔反应器由内径 0.1 m、高 1.0 m 的有机玻璃管制成，每个反应器分成 6 段，每段 0.1 m，滤塔中除气体入口和出口有 2 个采样点外，中间还有 5 个采样点。

2 座滤塔的基本尺寸见表 2. 实验装置如图 1 所示。

表 2 生物过滤塔基本尺寸  
Table 2 Dimensions of bilfilter

Parameter	Value
Diameter (cm)	10
Cross-sectional area (m <sup>2</sup> )	7.85×10 <sup>-3</sup>
Total height (m)	1.0
Filler height (m)	0.60
Filler volume (m <sup>3</sup> )	4.71×10 <sup>-3</sup>



1. Air compressor 2. Gas flowmeter 3. Organic liquid 4. Gas mixing flask  
5. Biofilter 6. Cyclic liquid tank 7. Header tank 8. Cyclic pump

图 1 生物过滤塔实验装置  
Fig.1 Schematic diagram of biofilter system

2.4 实验方法

实验采用顺流操作，液体实行间歇喷淋，由循环泵提升至滤塔顶部，由塔顶向下喷淋到填料上，最后经塔底回流至贮槽内完成整个循环。循环喷淋液的 pH 值控制在 7 左右，循环液的营养组成与筛选驯化培养基成分相同，其中含微生物所需的氮、磷和其他各种微量元素。

模拟气体由空气和乙苯混合得到，引入塔顶，在流动过程中与填料表面的生物膜接触，经气液相间的传质，乙苯在固体表面生物层被微生物吸附降解，净化后的气体从塔底部排出。

气相中乙苯的浓度用气相色谱仪通过氢火焰离子化检测器(FID)进行检测，检测条件为柱温 170℃，汽化室温度 200℃，检测室温度 160℃。

3 含乙苯废气的生物降解方程

生物膜内 Δx 微元上的物质平衡示意图如图 2 所示。

输入量  $-D_e a (dC_f/dx)|_x$  (1)  
 输出量  $-D_e a (dC_f/dx)|_{x+\Delta x}$  (2)  
 降解的量  $-ra\Delta x$  (3)

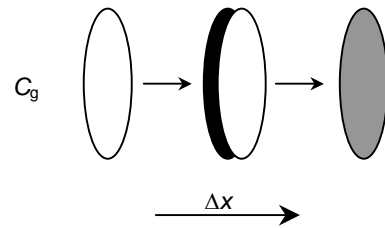


图 2 生物膜内 Δx 微元上的物质平衡示意图  
Fig.2 Material balance inside the biomembrane

在稳态条件下，生物膜内 Δx 微元上的物质平衡方程为

$$-D_e(dC_f/dx)|_x + D_e(dC_f/dx)|_{x+\Delta x} - r\Delta x = 0, \quad (4)$$

即  $D_e(d^2C_f/dx^2) - r = 0, \quad (5)$

式中  $D_e$  为乙苯在生物膜内的扩散系数(m<sup>2</sup>/h)， $a$  为填料的比表面积(m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)， $C_f$  为在生物膜  $x$  处的乙苯浓度(kg/m<sup>3</sup>)， $dC_f/dx$  为乙苯在生物膜内的浓度梯度， $r$  为乙苯去除速率[kg/(m<sup>3</sup>·h)]。

4 稳态时模型的求解

生物过滤塔中有液体喷淋，含乙苯废气通过液膜才能与生物过滤介质接触，乙苯以扩散形式从气相进入生物膜相，在生物膜相被微生物氧化为二氧化碳和水，或转化为微生物自身的生命物质。生物降解数学模型描述了稳态条件下的物质运输及生物降解过程。生物降解含乙苯废气模型示意图见图 3。为使模型简化和便于应用，作如下假设：

- (1) 生物膜厚度与填料粒子的直径相比很小；
- (2) 假定乙苯以扩散形式进入生物膜，扩散通量按

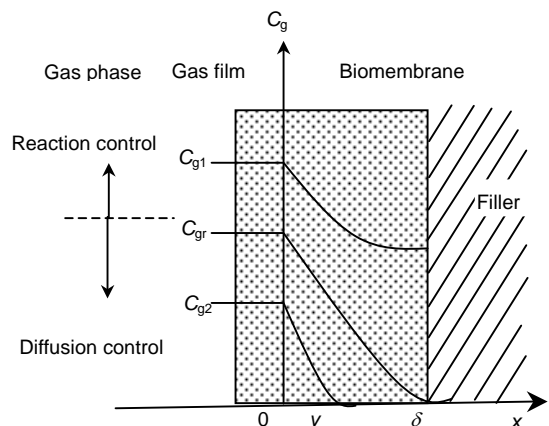


图 3 生物降解模型示意图  
Fig.3 Schematic diagram of biodegradation

Fick 第一定律计算:

$$N_s = -D_e(dC_f/dx)|_{x=0}, \quad (6)$$

式中  $N_s$  为乙苯由气相进入生物膜相的扩散通量 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ];

(3) 气膜阻力及液膜阻力可忽略不计, 生物膜相与气相边界处的气相乙苯浓度与气相主体中的浓度相同;

(4) 在稳态条件下, 生物过滤塔中的微生物分布均一, 活性相同;

(5) 乙苯在生物膜内的降解符合 Monod 动力学方程<sup>[14]</sup>:

$$r = r_{\max} C_f / (k_m + C_f), \quad (7)$$

式中  $r_{\max}$  为乙苯最大理论去除速率 [ $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ],  $k_m$  为生物降解反应常数 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

伴随  $C_f$  值的变化, 式(7)可被简化为零级和一级反应动力学.

在稳态条件下, 废气中乙苯浓度的减少等于乙苯由气相进入生物膜相所传递的量, 即

$$-Q_g(dC_g/dh) = N_s A_s a, \quad (8)$$

式中  $Q_g$  为气体流量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ ),  $dh$  为轴向微元,  $A_s$  为填料塔的横截面积 ( $\text{m}^2$ ).

#### 4.1 零级降解动力学

当废气中乙苯的浓度较高时, 即  $C_f \gg k_m$  时, 式(7)可简化为零级动力学方程, 此时式(5)转化为

$$D_e(d^2 C_f/dx^2) - k_0 = 0, \quad (9)$$

式中  $k_0$  为零级反应常数 [ $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ].

若过程处于反应限制区, 各处  $C_f \geq 0$ , 利用边界条件  $x=0$  时,

$$C_f = C_g/m, \quad (10)$$

$x=\delta$  时,

$$dC_f/dx = 0, \quad (11)$$

式中  $\delta$  为生物膜厚度 ( $\text{m}$ ),  $m$  为分配系数. 则式(9)的解为

$$C_f = (k_0/2D_e)x^2 - (k_0/D_e)\delta x + C_g/m, \quad (12)$$

此式只适用于  $C_f \geq 0$  的区域.

在  $x=\delta$  处,

$$C_f = C_g/m - k_0\delta^2/2D_e. \quad (13)$$

故必须

$$\delta \leq [2D_e C_g / (m k_0)]^{1/2}. \quad (14)$$

若  $C_f$  处处大于 0, 则

$$N_s = k_0 \delta. \quad (15)$$

将式(15)代入式(8)得:

$$-Q_g(dC_g/dh) = k_0 \delta A_s a. \quad (16)$$

边界条件:  $h=0$  时,  $C_g = C_{g,\text{in}}$ , 则式(16)的解为

$$C_{g(h)} = C_{g,\text{in}} - (k_0 \delta A_s a / Q_g) h, \quad (17)$$

式中  $C_{g,\text{in}}$  为气相入口乙苯浓度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $h$  为填料层高度 ( $\text{m}$ ).

若过程处于扩散限制区, 利用边界条件:  $x=0$  时,

$$C_f = C_g/m, \quad (18)$$

$x=\gamma$  时,

$$C_f = 0, \quad (19)$$

式中  $\gamma$  为有用的生物膜厚度 ( $\text{m}$ ). 则式(9)的解为

$$C_f = [k_0/(2D_e)]x^2 - (k_0/D_e)\gamma x + (C_g/m). \quad (20)$$

有用的生物膜厚度为

$$\gamma = [2D_e C_g / (m k_0)]^{1/2}. \quad (21)$$

将式(20)代入式(6)得:

$$N_s = k_0 \gamma. \quad (22)$$

将式(22)代入式(8)得:

$$-Q_g(dC_g/dh) = k_0 \gamma A_s a, \quad (23)$$

边界条件:  $h=0$  时,  $C_g = C_{g,\text{in}}$ , 则式(23)的解为

$$C_{g(h)} = C_{g,\text{in}} \{1 - (A_s h a / Q_g) [k_0 D_e / (2m C_{g,\text{in}})]^{1/2}\}^2. \quad (24)$$

#### 4.2 一级降解动力学

当废气中乙苯的浓度较低, 即  $C_f \ll k_m$  时, 式(7)可简化为一级动力学方程, 此时式(5)转化为

$$D_e(d^2 C_f/dx^2) - k_1 C_f = 0, \quad (25)$$

式中,  $k_1 = r_{\max}/k_m$ ,  $k_1$  为一级反应常数 ( $\text{h}^{-1}$ ). 边界条件:  $x=0$  时,  $C_f = C_g/m$ ,  $x=\delta$  时,  $dC_f/dx = 0$ , 则式(25)的解为

$$C_f = \frac{C_g}{m} \frac{\text{ch}[\theta(\delta-x)/\delta]}{\text{ch}(\theta)}, \quad (26)$$

式中,  $\theta = \delta(k_1/D_e)^{1/2}$ . 将式(26)代入式(6)得:

$$N_s = D_e C_g / (\delta m) \theta_{\text{th}} \theta. \quad (27)$$

将式(27)代入式(8)得:

$$-Q_g(dC_g/dh) = D_e C_g / (\delta m) A_s a \theta_{\text{th}} \theta. \quad (28)$$

边界条件:  $h=0$  时,  $C_g = C_{g,\text{in}}$ , 则方程(28)的解为

$$C_{g(h)} = C_{g,\text{in}} \exp\{-[D_e A_s a \theta_{\text{th}} \theta / (Q_g \delta m)] h\}. \quad (29)$$

### 5 实验数据回归结果

利用零级反应方程及一级反应方程对实验数据进行拟合, 线性的式(15)可以排除在外. 对 1<sup>#</sup>填料, 停留时间为 42.4 s 时, 入口浓度为 586.32 mg/m<sup>3</sup>, 用式(24)和(29)对乙苯浓度与填料高度的关系进行拟合, 如图 4 所示. 结果表明, 零级反应扩散限制方程对实验数据回

归拟合较好. 按零级反应扩散限制方程进行数据回归, 令  $\beta=(A_s a/Q_g)[k_0 D_e/(2m C_{g,in})]^{1/2}$ , 则式 (24) 变为  $C_{g(h)}=C_{g,in}(1-\beta h)^2$ . 从每一次实验可以得到 $\beta$ 值. 按 $\beta$ 的定义, 在  $Q_g$  和  $C_{g,in}$  变化时,  $\beta Q_g(C_{g,in})^{1/2}$  应为一常数(温度不变), 其数值的恒定性是对式(24)极好的检验. 数据回归结果如图 5 所示.  $\beta Q_g C_{g,in}^{1/2}$  仅随实验条件有微弱的变化, 其平均值为 19.22, 即 $\beta=19.22/(Q_g C_{g,in}^{1/2})$ .

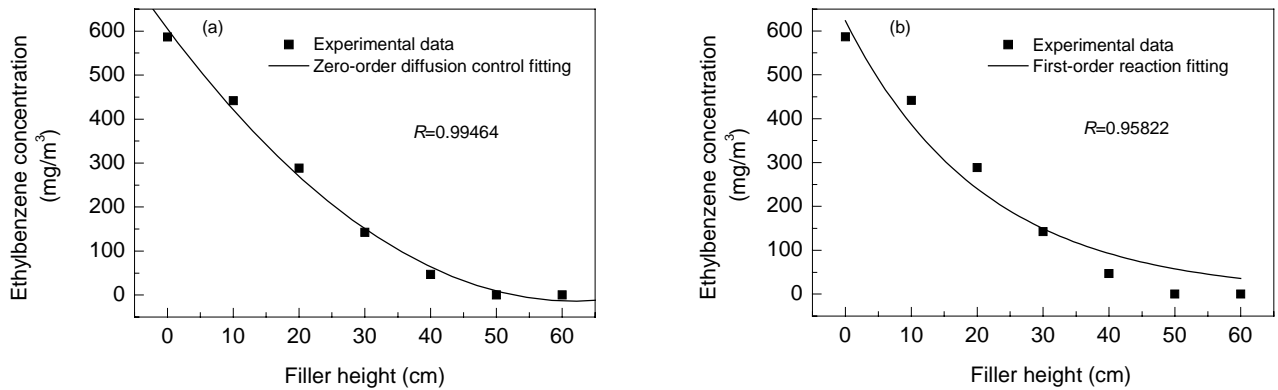


图 4 1<sup>#</sup>填料乙苯浓度与填料高度的零级扩散回归和一级回归

Fig.4 Regression of ethylbenzene concentration and filler height for zero-order diffusion control and first-order reaction control

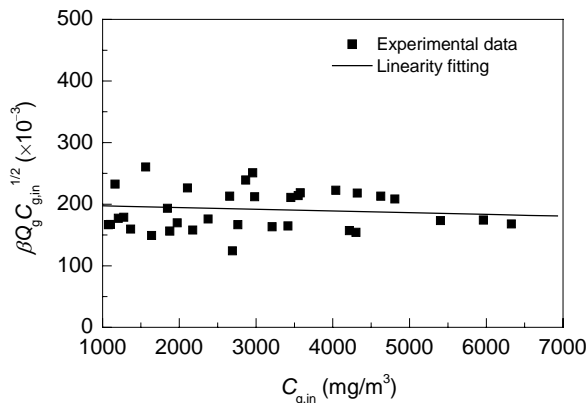


图 5 陶粒填料 $\beta Q_g C_{g,in}^{1/2}$ 与  $C_{g,in}$  的回归结果

Fig.5 Regression of  $\beta Q_g C_{g,in}^{1/2}$  and  $C_{g,in}$

### 6 结论

通过对生物过滤塔净化含乙苯废气的过程进行分析, 建立了稳态条件下生物膜内 $\Delta x$  微元上的物质平衡方程. 结果表明以葡萄球菌(*Staphylococcus rosenbach* 1884)为乙苯降解菌, 以陶粒为填料, 停留时间大于 28.3 s, 入口浓度小于 6500 mg/m<sup>3</sup> 时, 生物过滤塔对乙苯的生物降解过程为零级反应扩散限制过程. 用实验数据回归得出了 $\beta Q_g C_{g,in}^{1/2}$  为一常数, 即 $\beta Q_g C_{g,in}^{1/2}=19.22$ .

利用该方程, 针对不同的入口浓度  $C_{g,in}$  值, 在一定风速条件下, 可以得出相应的 $\beta$ 值, 将其代入方程  $C_{g(h)}=C_{g,in}(1-\beta h)^2$ , 可以计算出生物过滤塔不同高度处的

出口浓度  $C_{g(h)}$  值.

#### 符号表:

$a$	填料的比表面积 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )		
$A_s$	填料塔的横截面积 (m <sup>2</sup> )		
$C_f$	在生物膜 $x$ 处的气体浓度 (kg/m <sup>3</sup> )		
$C_{g,in}$	气相入口浓度 (kg/m <sup>3</sup> )		
$D_e$	生物膜内的扩散系数 (m <sup>2</sup> /h)		
$h$	填料层高度 (m)		
$k_m$	生物降解反应常数 (kg/m <sup>3</sup> )		
$k_0$	零级反应常数 [kg/(m <sup>3</sup> ·h)]		
$k_1$	一级反应常数 (h <sup>-1</sup> )		
$m$	分配系数		
$N_s$	由气相进入生物膜相的扩散通量 [kg/(m <sup>2</sup> ·h)]		
$Q_g$	气体流量 (m <sup>3</sup> /h)		
$r$	去除速率 [kg/(m <sup>3</sup> ·h)]		
$r_{max}$	最大理论去除速率 [kg/(m <sup>3</sup> ·h)]		
$\Delta x$	生物膜上的微元		
$\delta$	生物膜厚度 (m)		
$\gamma$	有用的生物膜厚度 (m)		
下标			
e	扩散	f	内部
max	最大	m	级数
g	气相	in	入口

#### 参考文献:

[1] Paca J, Koutsky B, Marysk M, et al. Styrene Degradation along the Bed Height of Perlite Biofilter [J]. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, 76: 873-878.

[2] Hodge D S, Devanny J S. Biofilter Treatment of Ethanol Vapors [J]. Environ. Prog., 1994, 13(3): 167-173.

[3] Gabriel D, Deshusses M A. Performance of a Full-scale Biotrickling Filter Treating H<sub>2</sub>S at a Gas Contact Time of 1.6 to 2.2 Seconds [J]. Environ. Prog., 2003, 22(2): 111-118.

- [4] Lu C, Lin M R, Wey I. Removal of EATX from Waste Gases by a Trickle-bed Air Biofilter [J]. *Environ. Eng.*, 2001, 127(10): 946–951.
- [5] Song J, Kerry A K. Effect of Vapor-phase Bioreactor Operation on Biomass Accumulation, Distribution, and Activity: Linking Biofilm Properties to Bioreactor Performance [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2000, 68(5): 508–516.
- [6] Song J, Kerry A K, Paul J. Influence of Nitrogen Supply and Substrate Interactions on the Removal of Paint VOC Mixtures in a Hybrid Bioreactor [J]. *Environ. Prog.*, 2003, 22(2): 137–144.
- [7] Hanneke F O, Thomas J O. Engineering Model for Fixed-film Bioscrubber [J]. *Environ Eng.*, 1996, 122(3): 191–197.
- [8] Sanchez-Monedero M A, Stentiford E I, Mondini C. Bilfiltration at Composting Facilities: Effectiveness for Bioaerosol Control [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(18): 4299–4303.
- [9] 孙佩石, 杨显万, 谢蕴国, 等. 生物法净化低浓度挥发性有机废气的动力学问题探讨 [J]. *环境科学学报*, 1999, 19(2): 153–158.
- [10] 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.
- [11] 刘强, 马广大, 贾立岩, 等. 生物滴滤床净化二甲苯废气的性能研究 [J]. *环境科学研究*, 2002, 15(6): 35–38.
- [12] 陈建孟, 王家德, 庄利, 等. 生物滴滤池净化二氯甲烷废气的实验研究 [J]. *环境科学*, 2002, 23(4): 8–12.
- [13] 斯克尔曼 V B D. 细菌属的鉴定指导 [M]. 蔡妙英, 凌代文, 战立克, 等译. 北京: 科学出版社, 1978. 22–73.
- [14] 汪大猷, 雷乐成. 水处理新技术及工程设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 40–85.

## The Biodegradation Kinetic Model of Ethylbenzene Waste Gas in Biofilters

WANG Bao-qing<sup>1</sup>, MA Guang-da<sup>2</sup>

(1. Institute of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Insti. Environ. & Municipal Eng., Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China)

**Abstract:** An experimental investigation on purification of ethylbenzene waste gas is conducted in a biofilter packed with ceramic pellets. The biofiltration model is derived from a mass balance based on diffusion and biodegradation reaction of ethylbenzene. The results show that the zero order biodegradation kinetic model in the case of diffusion limitation within the biofilm fits the experimental results well. The  $\beta Q_g C_{g,in}^{1/2}$  is equal to a constant of 19.22 under the conditions of *Staphylococcus* as biodegradation bacteria, residence time more than 28.3 s, gas flowrate less than 1.0 m<sup>3</sup>/h, inlet concentration less than 6500 mg/m<sup>3</sup>. The value of  $\beta$  could be obtained from above equation if the values of  $C_{g,in}$  and  $Q_g$  are given. Then  $C_{g(h)}$  could be calculated from the equation of  $C_{g(h)} = C_{g,in}(1 - \beta h)^2$ . Therefore, it is significant that the obtained equation can offer a reference for design of biofilter.

**Key words:** biofilter; ethylbenzene waste gas; kinetic model