

光催化与生物技术联用工艺 处理油漆废气中试研究

陈江耀^{1,3} 张德林^{1,3} 李建军² 聂信^{1,3} 李桂英¹ 安太成^{1*}
孙国萍² 王新明¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室和广东省环境资源利用
与保护重点实验室, 广州 510640)

2. 广东省微生物研究所广东省菌种保藏与应用重点实验室, 广州 510070

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 光催化与生物技术联用工艺用于油漆生产、加工过程有机废气的现场处理, 中试实验结果表明: 油漆生产、加工过程现场的主要污染物是甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯等苯系物, 浓度在 27~55 mg/m³ 之间。单独使用光催化和微生物技术现场处理这些苯系物, 其去除效率都不很高。虽然在中试开始阶段光催化对苯系物的平均去除效率达到了 86.2%, 在中试稳定期, 光催化技术对苯系物的平均去除效率却只有 67.6%, 而生物滴滤床在成功挂膜之后对现场有机废气的平均去除效率也仅为 67.5%。但是将这两种工艺联合使用之后, 在中试稳定期该组合工艺对苯系物的平均去除效率可以达到 99.2%。

关键词 光催化 生物技术 联用技术 油漆废气 中试研究

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)06-1389-05

Pilot-scale study of removal of paint waste gas by combined technique of photocatalysis with biotechnology

Chen Jiangyao^{1,3} Zhang Delin^{1,3} Li Jianjun² Nie Xin^{1,3} Li Guiying¹ An Taicheng¹
Sun Guoping² Wang Xinming¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization
and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Guangdong Institute of Microbiology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture
Collection and Application, Guangzhou 510070, China 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Combined technique of photocatalysis with biotechnology was used for the on-site control of organic waste gas emitted from paint production and processing factory. The results showed that the main components of the waste gas were toluene, ethylbenzene, m/p-xylene and o-xylene. The concentration of the waste gas was in the range of 27~55 mg/m³. The removal efficiencies of these waste gases were relatively low and not satisfied if photocatalytical technology or biotechnology alone was applied to pilot-scale treatment of the emission gases. The average removal efficiencies of VOCs for photocatalysis and biotechnology were only 67.6% and 67.5% respectively at the steady stage, although the average removal efficiency of VOCs on photocatalysis was about 86.2% at the initial stage. However, the average removal efficiency was 99.2% when two single technologies of photocatalysis and biotechnology were combined together.

Key words photocatalysis; biotechnology; combined technique; paint production waste gas; pilot-scale study

油漆的生产、加工和使用是珠江三角洲地区典型的挥发性有机物 (VOCs) 的污染来源之一。油漆涂料是重要的工业产品, 广泛用于建筑、汽车、船舶、家电和家具等行业。由于使用大量溶剂如甲苯、二

基金项目: 广东省重大科技攻关项目 (2006A36701002); 广东省“十一
五”重大专项 (2007A032301002); 佛山市产学研项目
(2008A040, 2006A015)

收稿日期: 2009-06-04 修订日期: 2009-08-24

作者简介: 陈江耀 (1984~), 男, 博士研究生, 从事纳米光催化材料
制备及其应用研究工作。E-mail: chenjiangyao@163.com

甲苯和高沸点的芳烃溶剂油等,在进行油漆生产、加工和油漆固化过程中很容易产生大量的 VOCs 污染物,甚至在油漆干燥后也会缓慢释放出这些有毒的有机气体。

释放出来的大量的 VOCs 无论是对生产加工行业的从业人员,还是对周边地区的居民均会产生非常严重的危害作用^[1]。轻者会造成头痛、呼吸道疾病以及过敏反应等,而且还会对呼吸道黏膜系统、神经系统等产生副作用,严重者会导致人体白细胞急剧降低,从而导致白细胞再生障碍性贫血。因此,对油漆生产、加工和使用过程所产生的大量 VOCs 进行切实有效的污染控制,这对于有效改善生产和作业工人的工作环境以及周边生活居民的人体健康,创建安全和谐的人民生活环境具有非常重要的研究意义。

国内外的科学家们对于许多典型的工业大气中产生的 VOCs 的净化和处理进行了一系列的研究工作,目前已经有了大量成功的科学研究工作和实际工程应用实例^[2-7]。但是对于油漆工业生产过程中 VOCs 的净化和处理方面的研究却相对较少^[8-9],特别是关于在油漆生产现场进行实际 VOCs 综合整治的中试试验以及工程应用研究就更为少见^[10]。

因此,本文选择以油漆生产、加工行业为典型工业排放有机废气的代表,以油漆行业生产、加工过程中释放出的大量 VOCs 为研究对象,选取合适的油漆生产、加工车间,通过将两种可以有效控制大气中 VOCs 的光催化技术与微生物技术进行合理的集成研究,提出了利用光催化与微生物联用组合工艺现场处理油漆生产、加工过程有机废气中的 VOCs 的构想。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

现场中试实验中以 $200 \text{ m}^3/\text{h}$ 的速度收集油漆生产、加工过程中产生的有机废气,按先后顺序分别设置了一套光催化氧化深度处理反应器和生物滴滤床反应器。

根据此组合式工艺,我们自行设计加工了一套专门用于治理油漆生产、加工过程中有机废气的成套设备,并对实际油漆生产、加工过程产生的有机废气的现场污染控制进行了初步探索实验,试图了解两段式组合工艺处理实际油漆生产、加工现场废气的效果。其工艺流程见图 1 所示。

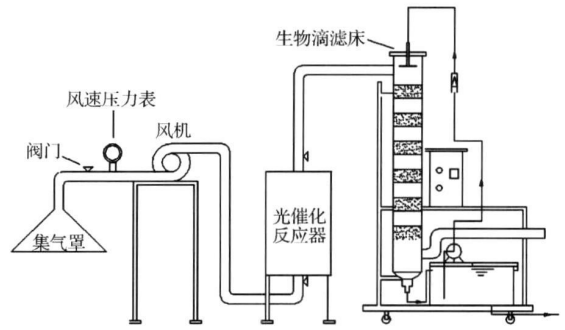


图 1 中试组合工艺反应器流程图

Fig 1 Flow chart of pilot-scale combined process reactor

光催化氧化深度处理装置的主要部分是光催化化学反应箱,它是由不锈钢制造,长方体结构 ($450 \text{ mm} \times 450 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$),总体积约为 200 L ,在箱内等距安装 5 排共 10 支紫外灯 (36 W, PHILIP 直型灯),紫外灯主发射波长为 254 nm ^[11]。在紫外灯的上下两端 5 cm 处分别设置光催化剂固定床层 ($215 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$),固定床层主要是由泡沫镍负载的 TiO_2 氧化物半导体进行多层组装而成。

生物滴滤床采用不锈钢制造,床高 2000 mm ,长 1500 mm ,宽 1500 mm ,填料高度为 1200 mm ,生物负载填料的有效容积为 2.7 m^3 。所选用的优势菌种是从油漆生产加工中试现场污水站污泥和某生活污水厂污泥中培养得到的。所选用的填料为拉西环和鲍尔环,其中拉西环的大小为 $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,孔隙率为 78%,比表面为 $288 \text{ m}^2/\text{m}^3$,堆积密度为 $0.69 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。滴滤床顶部设有溅水碟型布水器,循环液通过水泵由滴滤床顶部的布水装置向下均匀喷淋液体,经生物滴滤床后流入循环水槽。废气进气口在生物滴滤床的下端,出气口在上端,处理废气的流量通过入口阀门来控制达到所需要的实验流量。中试实验中选用的循环营养液的配比与实验室中生物滴滤床的配比完全一致^[12]。

1.2 实验方法

有机废气组分的定性定量分析通过 Entech 7100 预浓缩系统 GC (HP6890)-MSD (5973) 完成,化合物的鉴定通过比对仪器数据库中质谱结构来完成。进样体积为 50 mL 。色谱柱采用 HP-1 ($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \text{ }\mu\text{m}$, Agilent Technology),载气为氦气,流速为 $1.2 \text{ mL}/\text{min}$,升温程序为 40°C 起温,保留 2 min ,以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 230°C ,保留 5 min ,质谱检测器的电子能量为 35 eV ,电子倍增器电压为

1 800 V, 以全扫描 (SCAN) 模式操作, m/z 扫描范围为 30~ 350 amu

2 实验结果与讨论

2.1 有机废气组成

中试过程中采用 2 L 不锈钢罐进行采样, 应用全自动预浓缩色谱连用系统 (Pre-concentration entech7100/HP6890/5973 MSD) 进行样品分析, 经过分析并与标样对比发现现场主要挥发性有机物为甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯等苯系物。结果如图 2 所示。

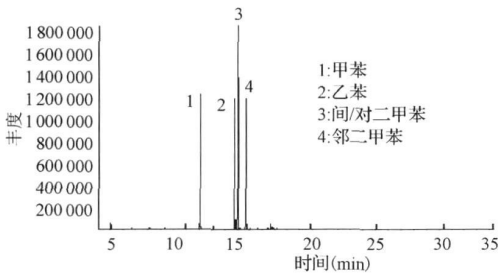


图 2 油漆车间废气的总离子流图

Fig 2 Total ion diagram of paint workshop waste gas

表 1 列出了中试开始阶段油漆生产、加工过程所释放出的典型的有机污染物组成、浓度及其相对百分含量。由表 1 并结合图 2 可以看出, 中试开始阶段现场有机废气中 4 种苯系物的浓度在 30~ 55 mg/m^3 之间, 主要成分的含量为 21% 的甲苯, 33% 的乙苯, 28% 的间/对二甲苯以及 18% 的邻二甲苯, 其他挥发性有机物的含量则相对低得多。

表 1 油漆车间废气中各组份的含量

Table 1 Content of paint workshop waste gas

组分	浓度 (mg/m^3)	百分含量 (%)
甲苯	35.71	21
乙苯	54.28	33
间/对二甲苯	46.43	28
邻二甲苯	30.58	18

2.2 光催化对混合 VOCs 的去除效率

光催化的原理是在反应器中的光催化剂在紫外灯的照射下产生大量的氧化性羟基自由基, 使废气中的大部分挥发性有机物分解为小分子有机物或矿化为 CO_2 和 H_2O 。图 3 给出了中试处理中 VOCs 的单独光催化降解效率和总去除率的比较。

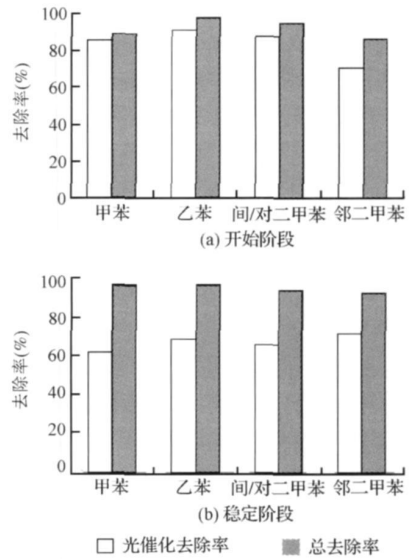


图 3 VOCs 的光催化降解效率和总去除率

Fig. 3 Photocatalytic degradation efficiency and total removal efficiencies of VOCs

从图 3 (a) 中可以看出, 在中试的开始阶段, 光催化氧化对 4 种苯系物的去除率分别在 80.7% ~ 91% 之间, 光催化处理后对总苯系物去除效率为 86.2%, 与经过微生物降解后总处理效率 91.9% 只相差不到 6%。从图中也可以看出各苯系物两段式组合工艺总处理效率只比光催化处理效率高 4% ~ 7% 左右, 这可能是中试开始阶段催化剂和紫外灯都处于最佳时期, 光催化效率较高, 而且此时微生物正处于驯化和挂膜阶段, 微生物处理效率并不明显, 所以在处理前期总处理效率和光催化效率基本相当。

而当中试实验进行 2 个月的时间以后, 在微生物进入稳定生长阶段以后, 光催化对各苯系物的去除效率有所降低, 其对 4 种苯系物的去除率分别在 62.5% ~ 72.2% 之间, 对总苯系物的平均去除率为 67.6%, 如图 3 (b) 所示。这可能是由于经过长时间的大流量处理负荷后, 催化剂表面沉积了一定量的大气细颗粒物, 因而掩蔽了紫外光与光催化剂的接触而造成的。

2.3 生物滴滤床对混合 VOCs 的去除效率

生物滴滤床的原理则是利用微生物的生物化学反应将气相有机物转化为简单的无机物 (CO_2 , 水等) 及细胞组成物质, 从而达到彻底净化有机废气的目的。在光催化反应器短路的情况下, 单独考察了微生物技术即生物滴滤床对现场废气中 4 种苯系物的降解情况, 如图 4 所示。

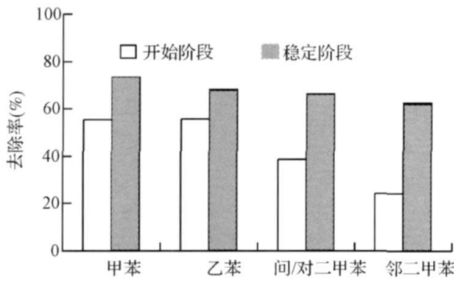


图4 VOCs的微生物降解效率

Fig. 4 Microorganism degradation efficiency of VOCs

从图4中可以看出,在没有光催化前处理的情况下,中试实验开始的最初阶段直接利用微生物降解现场的苯系物,效果不是很好,虽然对甲苯和乙苯的去除率分别可以达到55.3%和55.7%,但是对间/对二甲苯和邻二甲苯的去除率比较低,分别只有38.6%和24.2%。但随着中试实验进行2个月以后,生物滴滤床中的微生物逐渐生长稳定,其生物量也逐渐增加,因此微生物对混合苯系物的去除率都有所增加,尤其是对间/对二甲苯和邻二甲苯,去除率分别达到了66.3%和62.5%,对甲苯和乙苯的去除率分别为73.2%和68.2%。因此可见,在生物滴滤床启动的初期,微生物生长比较缓慢,挂膜需要一定的时间才能完成。因此在中试实验开始初期可以有效配合光催化技术达到比较高效率的去处效果。

2.4 组合工艺对混合VOCs的去除效率

根据前述光催化和生物滴滤床技术单独研究,可以看出无论是光催化氧化技术,还是生物滴滤床技术均是去除大气中有机废气的高效实用单元技术。但是二者在单独应用于处理实际工业废气中还分别存在着一定的缺点。更重要的是目前国内外还未见到有将二者技术进行组合工艺处理实际工业有机废气方面的应用相关报道。光催化反应器与生物滴滤床技术的顺序式串连工艺具有明显的优点:可以通过在前工序的光催化提高生物滴滤床对有机废气的可生化率,而生物滴滤床技术也可以保证苯类有机废气的处理效率以达到工业废气的达标排放。

图5分别给出了在中试稳定阶段未处理有机废气、光催化处理后以及组合工艺处理以后三段有机废气主要成分的总离子流图,我们可以从图5中很容易看到经过前段的光催化处理以后,总离子流图中4种苯系物的峰面积均大大减小,而当经过生物滴滤床处理以后,4种苯系物的峰面积均基本上完

全消失,由此证明光催化和生物滴滤床组合工艺对油漆生产加工废气具有非常良好的去除效率。

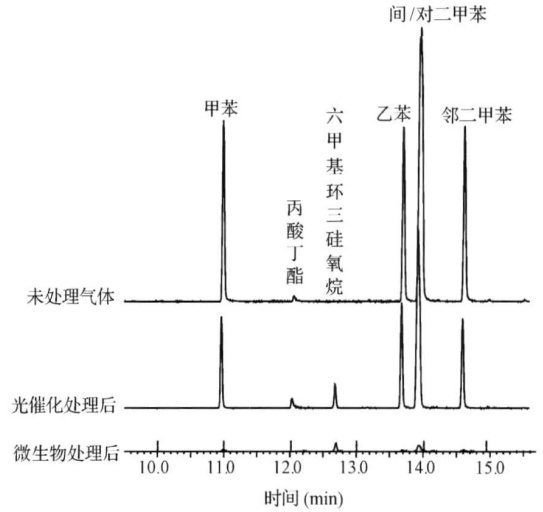


图5 两段式工艺对VOCs的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of VOCs by two-stage process

表2列出了中试实验稳定期组合工艺处理前后废气浓度的变化情况。由表2可以看出,4种苯系物的初始浓度在27~52 mg/m³之间,而仅仅光催化前段工艺处理以后,其浓度分别达到12~29 mg/m³之间,其对VOCs的处理效率达到45%~55%。然而经过光催化和生物滴滤床的组合工艺处理以后,其浓度分别达到0~0.91 mg/m³,其对VOCs的处理效率达到97.8%~100%。结合图5和表2中的结果和数据可以看出,中试稳定期光催化和生物滴滤床组合工艺对4种苯系物的去除率均在97.8%以上,基本上达到了对油漆生产加工废气中挥发性有机物完全去除的目的。另外,油漆厂有机废气中含有的少量低浓度的丙酸丁酯,经组合工艺处理之后也被完全去除。图5中的六甲基环三硅氧烷随着苯系物含量的降低,峰高变化并不大,这可能是由于该物质是因柱流失而产生的。

表2 稳定期两段工艺处理后废气浓度变化

Table 2 Concentration change of waste gas after treated by two-stage process (mg/m³)

组成成分	初始浓度	光催化后浓度	组合工艺后浓度
甲苯	33.43	15.01	0
乙苯	51.97	28.57	0
间/对二甲苯	41.85	22.41	0.916
邻二甲苯	27.15	12.74	0.308

3 结 论

(1) 中试现场的主要挥发性有机物为甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯等苯系物。

(2) 光催化和生物滴滤床组合工艺在中试稳定期对 4 种苯系物的平均去除率为 99.2%, 基本上达到了对油漆生产加工废气中挥发性有机物完全去除的目的。

(3) 本文将光催化技术和微生物技术两种不同的工艺有效地结合, 提出了一种适合于油漆生产、加工过程有机废气治理的两段式组合工艺, 为油漆生产、加工等特殊工业行业有机废气的挥发性有机物的高效去除提出了一种新型的研究思路。

参 考 文 献

[1] Noel de Nevers. Air Pollution Control Engineering (Second Edition). McGraw-Hill Company Inc., 2000 329~330

[2] 段晓东, 孙德智, 余政哲, 等. 光催化氧化法降解废气中苯系物的研究. 化工环保, 2003 23(5): 253~256

[3] Zhao M. L., An T. C., Fu J. M., et al. Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethene using immobilized ZnO-SrO₂ coupled oxide in a flow-through photocatalytic reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(3): 251~258

[4] 孙佩石, 杨显万, 黄若华, 等. 生物降解工业废气中甲苯的研究. 环境科学动态, 1996 (3): 13~16

[5] Tsoukeris D. S., Maggos T., Vassilakos et al. Photocat-

alytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. Catalysis Today, 2007, 129(1~2): 96~101

- [6] Ottengraf S. P. P., Van Den Oever A. H. C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. Biotechnology and Bioengineering, 1983, 25(12): 3089~3102
- [7] Sanpere E., Gabaldon C., Martinez-Soria V., et al. Performance evaluation of a biofilter treating a mixture of oxygenated VOCs during intermittent loading. Chemosphere, 2008 73(9): 1533~1539
- [8] Lu C. S., Lin M. R., Wey I. H. Removal of EATX from waste gases by a trickle bed air biofilter. Journal of Environment Engineering, 2001, 127(10): 946~951
- [9] Mathur A. K., Majumder C. B. Biofiltration and kinetic aspects of a biofilter for the removal of paint solvent mixture laden air stream. Journal of Hazardous Materials, 2008 152(3): 1027~1036
- [10] Boswell J. E. A. Biofiltration of VOCs from Paint Manufacturing Air & Waste Management Assoc., Orlando Florida, 2001
- [11] 武江波, 曾祥英, 李桂英, 等. 紫外光照射下甲苯光化学降解的初步研究. 地球化学, 2007, 36(3): 328~334
- [12] Li G. Y., He Z., An T. C., et al. Comparative study of the elimination of toluene vapors in twin biofilter using two microorganisms *Bacillus cereus* S1 and S2. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008 83(7): 1019~1026