

生物滴滤塔耦合光催化氧化技术处理电子垃圾 拆解车间排放废气的中试研究

黄勇^{1,2}, 陈江耀¹, 李建军³, 廖东奇³, 李桂英¹, 安太成^{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, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广东省微生物研究所 广东省菌种保藏与应用重点实验室, 广东 广州 510070

摘要: 采用生物滴滤塔(BTF)与光催化一体化(PCO)联用工艺应用于电子垃圾拆解现场废气处理的中试研究, 研究结果表明: 电子垃圾拆解现场排放的废气中含有高浓度的总悬浮颗粒物(TSP)和挥发性有机污染物(VOCs)。其中 TSP 的质量浓度为 $3\ 792.5\sim 7\ 387.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远高于中国环境空气质量控制标准(GB3095—2012)的二级标准($300\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); VOCs 主要由芳香烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs、卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 组成, 总 VOCs 的质量浓度为 $(5\ 499.1\pm 854.7)\sim (26\ 834.0\pm 447.0)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中芳香烃类 VOCs 含量最高, 其质量浓度为 $(2\ 369.9\pm 359.8)\sim (24\ 419.6\pm 229.5)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其次是含氮含氧类 VOCs 和卤代烃类 VOCs, 分别为 $(1\ 018.2\pm 142.1)\sim (2\ 144.2\pm 167.5)$ 和 $(1\ 170.6\pm 146.5)\sim (1\ 936.6\pm 353.3)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 脂肪烃类 VOCs 的质量浓度最低, 只有 $(44.6\pm 0.8)\sim (174.4\pm 0.5)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。相较单一 BTF 和 PCO 工艺, BTF-PCO 联用工艺可以更为有效地去除电子垃圾拆解现场排放废气中的 TSP 和 VOCs。研究结果表明, 经过 BTF-PCO 处理后, 出口 TSP 的质量浓度降低到 $747.4\sim 1\ 750.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其去除率在 76.3%以上, 而对于 VOCs 来说, 出口浓度下降更为明显, 芳香烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs、卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的去除率分别大于或者等于 97.0%、92.4%、83.4%和 100%。

关键词: 电子垃圾; 总悬浮颗粒物; 挥发性有机物; 生物技术; 光催化氧化; 中试研究

中图分类号: X76

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2014) 05-0817-07

引用格式: 黄勇, 陈江耀, 李建军, 廖东奇, 李桂英, 安太成. 生物滴滤塔耦合光催化氧化技术处理电子垃圾拆解车间排放废气的中试研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5): 817-823.

HUANG Yong, CHEN Jiangyao, LI Jianjun, LIAO Dongqi, LI Guiying, AN Taicheng. Pilot-scale study on waste gas treatment from e-waste dismantling by combined technique of biological trickling filter with photocatalytic oxidation [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(5): 817-823.

随着电子工业和信息高科技产业的迅猛发展以及电子产品的快速更新换代, 电子垃圾已成为全球增长最快的固体废弃物。据联合国环境规划署估计, 全球每年有 $2\times 10^7\sim 5\times 10^7\ \text{t}$ 废旧电子产品被丢弃, 并且电子垃圾仍在以每年 3%~5% 的速度增长(周启星和林茂宏, 2013)。据估计, 全球约 80% 的电子垃圾出口到了亚洲, 其中约 90% 则进入到了中国(Peng 等, 2009)。因此, 电子垃圾污染引起了我国政府和广大环境工作者的极大关注, 成为我国亟待解决的重要环境问题。

目前, 国内电子垃圾线路板的回收拆解大多采用高温加热拆解法, 而在电子垃圾热处理的过

程中, 会不可避免地向大气中释放大量的大气悬浮颗粒物(TSP)和毒害性有机污染物(An 等 2011; Zhang 等, 2011)。近年来, 国内外研究人员针对电子垃圾拆解地区环境中 TSP、重金属和半挥发性有机物的污染浓度与水平开展了大量的研究工作, 并取得了一定的成果(Peng 等, 2009; Deng 等, 2006; Wong 等, 2007; Li 等, 2007)。研究显示, 电子垃圾拆解地区 TSP 的平均浓度远远高于居民区 TSP 的浓度, 且重金属和半挥发性有机物主要附着在 TSP 上。另一方面, 由于在电子产品制作过程中使用了大量的塑料及有机溶剂, 因此在电子垃圾燃烧的过程中也会释放出大量的毒害性挥发性有机物(VOCs)。然而, 目前国内外

基金项目: 广东省科技计划项目(2012A032300017); 佛山市院市合作项目(2012HY100101); 国家自然科学基金项目(41373102); 广东省自然科学基金团队项目(S2012030006604)

作者简介: 安太成, 研究员, 博士, 主要从事环境污染与控制技术及其应用方面的研究工作。

*通讯联系人, 安太成. E-mail: antc99@gig.ac.cn

收稿日期: 2014-03-04

几乎没有关于电子垃圾拆解地区环境中 VOCs 的研究报道。这些在电子垃圾拆解过程中产生的污染物不仅会对环境和生物造成各种危害,而且对当地居民的生存环境和人体健康也会产生非常严重的毒害作用。VOCs 具有很强的生物毒性,某些 VOCs 更被证实为“三致”物质(陈勇等,2011),TSP 中的重金属具有很强的生物富集能力,容易在人体的器官中累积,产生慢性毒性(林海鹏等,2012);而半挥发性有机物具有很强的亲脂性和很高的疏水性,会在生物体内富集,易于长距离迁移,而且难被生物降解(陈江耀等,2008)。因此电子垃圾拆解排放的废气不但会对当地的空气、土壤、地下水和生态造成非常严重的影响,而且还可以通过大气迁移和传播,对周边地区产生恶劣的影响。因此开发高效和安全的电子垃圾拆解废气污染源排放控制技术具有非常重要的研究意义。

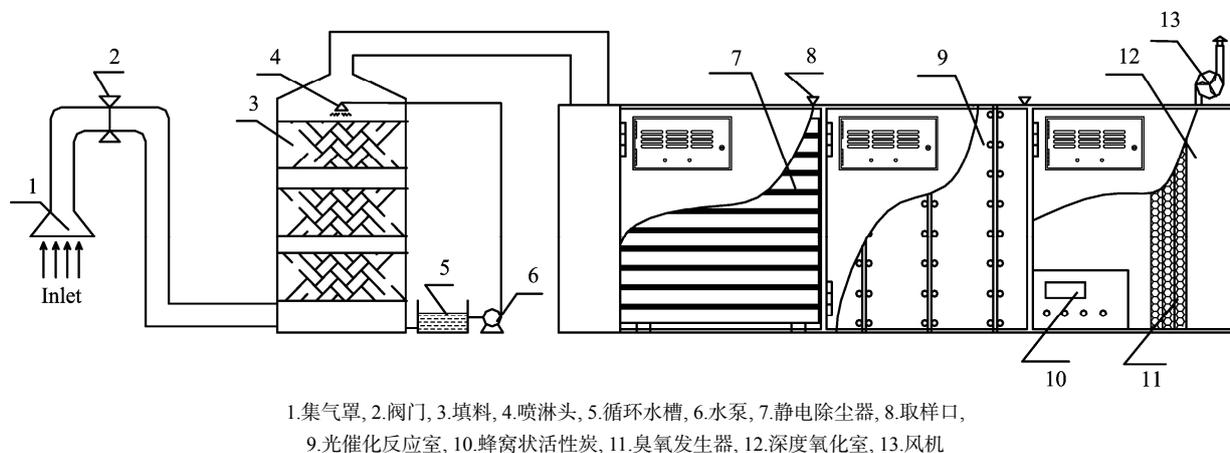
虽然国内外研究学者已经开展了一系列典型工业废气的污染控制的研究工作,但是目前这些研究仅仅局限于实验室水平,实际工程应用比较少见(孙佩石等,1996;Sempere 等,2008;汪群慧等,2006)。Sempere 等(2008)在实验室中开展了生物滴滤塔降解乙醇、乙酸乙酯、甲基乙基酮 3 种混合有机废气的研究工作,研究结果表明,相比于甲基乙基酮,生物滴滤塔能够更为有效地去除乙醇和乙酸乙酯。汪群慧等(2006)开展了生物滴滤塔净化某药厂青霉素生产车间精馏残液挥发出来的混合有机废气的中试研究,发现虽然生物滴滤塔表现出了一定的有机废气去除能力,但是其对异常高质量浓度有机废气的去除效果不是很理想,需要将生物滴滤塔与其他有机废气净化技术联用。随后我们课题组前期开展了采用光催化与生物联用技术净化油漆生产加工现场和

城市垃圾压缩现场排放废气的中试研究,研究结果表明该联用技术可以有效地去除现场排放废气(He 等,2012;Li 等,2013;陈江耀等,2010)。因此,本文在前期研究的基础上,以广东省某典型拆解高污染点源排放的废气中的 TSP 和 VOCs 为研究对象,首先开展了电子垃圾拆解车间内 TSP 和 VOCs 的污染状况分析,然后将 2 种可以有效控制大气中污染物的光催化氧化技术与生物降解技术进行合理的研究,提出一种能够同时净化电子垃圾拆解现场排放的 TSP 和 VOCs 的组合工艺——光催化一体化与生物滴滤联用组合工艺,电子垃圾过程废气中的 TSP 和 VOCs 利用光催化一体化与微生物联用组合工艺现场,同时处理电子垃圾拆解过程废气中的 TSP 和 VOCs 的工艺,开展了该组合工艺净化电子垃圾拆解车间内 TSP 和 VOCs 的性能评价,为电子垃圾拆解等特殊工业排放废气的高效去除提供了一种新的研究思路。本文首先介绍中试现场车间内 TSP 污染浓度水平,并考察中试设备对 TSP 的去除效率;同时对中试车间现场 VOCs 污染状况进行分析,并对比考察单独光催化氧化工艺、单独生物滴滤塔工艺以及耦合工艺对 VOCs 的去除效率;最后应用有机去除负荷评估中试设备对 VOCs 的去除能力。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

现场中试实验中以 $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度收集电子垃圾拆解过程中产生的废气,废气依次进入生物滴滤塔和光催化一体化反应器。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电子垃圾拆解过程中废气的成套设备,并对实际电子垃圾拆解过程产生废气的现场污染控制进行初步探索实验。相应的工艺流程如图 1 所示。



1.集气罩,2.阀门,3.填料,4.喷淋头,5.循环水槽,6.水泵,7.静电除尘器,8.取样口,
9.光催化反应室,10.蜂窝状活性炭,11.臭氧发生器,12.深度氧化室,13.风机

图 1 现场中试组合工艺反应器流程图

Fig.1 The flow chart of on-site pilot combination reactor

生物滴滤塔采用玻璃钢制成, 内径 1.2 m, 高 2.2 m, 有效填料体积约 1.4 m³。所用填料为商业化陶粒(粒径: (20.00±2.00) mm; 孔隙率: (41.25±2.01)%; 堆积密度: (210.36±14.62) kg·m⁻³; 持水能力: (12.53±0.12) g·g⁻¹)。生物滴滤塔所使用的功能微生物菌群由降解甲苯、二甲苯和苯乙烯的菌群组成(He 等, 2012)。在生物滴滤塔运行前, 3 个菌群培养物预先在实验室摇瓶培养至生长对数期, 按等体积(共 45 L)接入到生物滴滤塔中, 然后通过蓄水槽和水泵将营养液在生物滴滤塔内进行循环流动, 每天维持 8 h, 用以确保微生物能与培养基充分接触。1 d 后通入电子垃圾拆解排放废气进行驯化。在生物滴滤塔驯化 15 d 前, 培养基 3 天换 1 次, 驯化到 15 d 以后, 培养基 1 天换 1 次。维持微生物生长所用的无机盐培养基的主要成分为(g·L⁻¹): 2.000 KNO₃, 0.600 Na₂HPO₄·12H₂O, 0.005 NaH₂PO₄, 0.25 MgSO₄·7H₂O, 0.02 CaCl₂, 0.005 FeSO₄·7H₂O。

光催化一体化设备(3.3 m×1.2 m×1.2 m)是由平均分隔成 3 间相邻贯通的小单元组成, 依次为静电除尘室、光催化净化室及臭氧氧化吸附协同深度氧化室: 除尘单元中并排放置 3 个自行设计加工的静电除尘器(0.72 m×0.36 m×0.85 m), 每个静电除尘器中含 4×11 个静电场; 光催化反应器单元中等间距平行安装 8 支 30 W 紫外灯管, 在灯之间放置 3 层光催化剂固定床层(由泡沫金属负载的 TiO₂ 氧化物半导体进行多层组装而成)。紫外灯管到光催化剂固定床层的间距为 5 cm; 臭氧氧化吸附协同深度氧化室内放置 2 个臭氧发生器和置于后端的臭氧分解催化剂(比表面积: 800 m²·g⁻¹, 孔密度: 16 孔·cm⁻², 体积密度: 0.40-0.48 g·mL⁻¹)。

1.2 实验方法

1.2.1 TSP 采样和分析方法

将 2 台智能大容量空气 TSP 无碳刷采样器(TH-1000C H 型, 武汉市天虹智能仪表厂)分别放置在联用设备的进口和出口处以收集处理前、后气样。TSP 被石英微孔纤维滤膜(20.3×25.4 cm, CAT No.1851-865, Whatman)阻截而得以收集, 采样 8 h 总体积约 140 m³。将采完样的石英微孔纤维滤膜用预先 450 °C 下焙烧过的铝箔纸包好后在 -20 °C 冷冻保存待用。将样品在 25 °C、50% 相对湿度下平衡 24 h 以上, 然后称量。

1.2.2 VOCs 采样和分析方法

VOCs 采用专用的内部惰性处理过的 2.7 L 采样罐进行取样分析。定性定量分析通过 Entech7100 预浓缩系统结合 Agilent GC(HP6890)-MSD(5973)完成。色谱柱采用 HP-5MS (60 m×0.32 mm×0.25 μm,

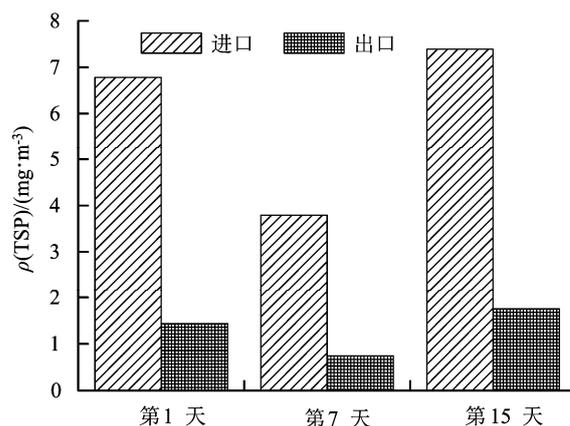


图2 联用装置进、出口 TSP 浓度比较

Fig.2 Comparison of TSP concentrations between inlet and outlet

Agilent Technology), 载气为氦气, 流速为 1.2 mL·min⁻¹; 升温程序为 35 °C 起温, 保留 5 min, 以 5 °C·min⁻¹ 升至 150 °C, 再以 15 °C·min⁻¹ 升至 250 °C, 保留 2 min。在全扫模式下采集 $m/z = 45\sim 260$ 的相对分子质量化合物。样品的进样体积为 150 mL。

2 实验结果与讨论

2.1 TSP 浓度和去除效率研究

分别在中试开始的第 1 天、第 7 天和第 15 天于生物滴滤塔-光催化一体化(BTF-PCO)联用装置的进口处和出口处采集 TSP 样品。图 2 给出了不同采样时间联用装置进、出口处 TSP 的浓度。从图中可知, 联用装置进口处 3 次采集样品中 TSP 的质量浓度分别是 6 783.0、3 792.5 和 7 387.9 μg·m⁻³, 均远远高于中国环境空气质量控制标准的二级标准(300 μg·m⁻³, GB 3095-2012), 分别是二级标准浓度的 22.6 倍、12.6 倍和 24.6 倍。经过联用装置处理后, 出口 TSP 质量浓度分别大幅降低至 1 437.5、747.4 和 1 750.9 μg·m⁻³, 对应的去除率分别为 78.8%、80.2% 和 76.3%。这一结果表明联用装置可以较好地去除电子拆解过程产生的高浓度 TSP。然而, 通过对比进口和出口的 TSP 浓度发现, 虽然有近 80% 的 TSP 被去除, 但是出口 TSP 浓度仍然较高, 可能原因如下: 其一, 由于中试现场主要是采用焚烧的方法来进行电子垃圾拆解, 所以拆解过程产生的烟尘中含有不同大小粒径的颗粒物, 这些颗粒物均被收集进入联用装置, 在随后的除尘过程中, 由于大颗粒物(如动力学当量直径大于 100 μm 的颗粒物)较易被去除而被联用装置优先去除, 对小的颗粒物(比如直径小于 100 μm 的颗粒物, TSP)的去除效果造成了一定影响, 导致出口 TSP 浓度仍然较高; 其二, 由于联用装置放置的位置比较靠近废气源, 且产生的 TSP 浓度过高, 导致这些在拆解过程中产生的高浓度 TSP 在联用装置中的停留时间过短, 进而导致

TSP 来不及被联用装置完全去除就被排出。

2.2 VOCs 浓度、组分和去除效率研究

第 1 天、第 7 天和第 15 天电子垃圾拆解过程产生总 VOCs(TVOC)的浓度变化情况如图 3 所示。从图中可以看出,这 3 天采集的样品中 TVOC 质量浓度分别为 $(6\ 604.3\pm 448.0)$ 、 $(5\ 499.1\pm 854.7)$ 和 $(26\ 834.0\pm 447.0)$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远远高于城市垃圾压缩过程产生的 TVOC (Li 等, 2013), 但是低于油漆生产加工现场排放的 TVOC (He 等, 2012)。我们课题组前期研究表明 BTF-PCO 联用工艺可以有效地去除城市垃圾压缩现场和油漆生产加工现场的 VOCs (He 等, 2012; Li 等, 2013; 陈江耀等, 2010), 因此在本文中 BTF-PCO 工艺也被应用于处理电子垃圾拆解过程产生的 VOCs。我们首先考察了 BTF 和 PCO 分别对 TVOC 的去除情况。从图 3 可以看出, 尽管 TVOC 的进口浓度有较大幅度的波动, 但 BTF 对 TVOC 的去除率在逐渐升高(由 60.4% 增加到 79.1%), 这是因为 BTF 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 TVOC 的去除率都有所增加。但是 BTF 对 TVOC 的去除率却低于 PCO。PCO 对 TVOC 的去除率虽然有所降低, 但是去除率仍保持在 84.6% 以上。然而, 相比于单独使用 BTF 或者 PCO, BTF-PCO 联用工艺对 TVOC 表现出更好和更稳定的去除能力, 其对 TVOC 的去除率稳定在 95.4% 以上, 这一结果表明 BTF-PCO 联用工艺可以有效地去除电子垃圾拆解现场排放的 VOCs。

中试现场 VOCs 的组成和浓度水平如图 4 所

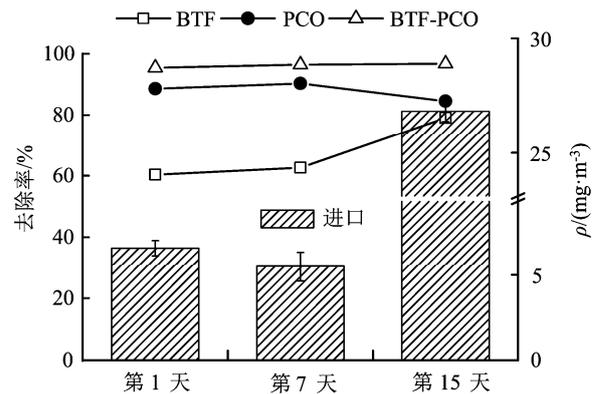


图 3 TVOC 浓度变化和 BTF、PCO 和 BTF-PCO 对 TVOC 的去除率比较

Fig.3 Comparison of concentration of TVOC and its removal efficiency by BTF, PCO and BTF-PCO

示。从图中可以看出, 中试现场 VOCs 主要由芳香烃类 VOCs、卤代烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 组成。由于在采样期内拆解的电子垃圾的种类和数量有所不同, 导致了这四类 VOCs 的浓度在采样期间剧烈变化, 但是总体来看, 这四类 VOCs 的浓度大小呈现出如下的规律: 芳香烃类 VOCs 的浓度最高, 第 1 天、第 7 天和第 15 天采集样品中对应的质量浓度分别为 $(3\ 119.6\pm 217.0)$ 、 $(2\ 369.9\pm 359.8)$ 和 $(24\ 419.6\pm 229.5)$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 含氮含氧类 VOCs 次之, 质量浓度分别为 $(2\ 144.2\pm 167.5)$ 、 $(1\ 018.2\pm 142.1)$ 和 $(1\ 141.8\pm 74.5)$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 卤代烃类 VOCs 的质量浓度与含氮含氧类 VOCs 的较为接近, 其质量浓度分别是 $(1\ 295.9\pm 62.7)$ 、 $(1\ 936.6\pm 353.3)$ 和 $(1\ 170.6\pm 146.5)$

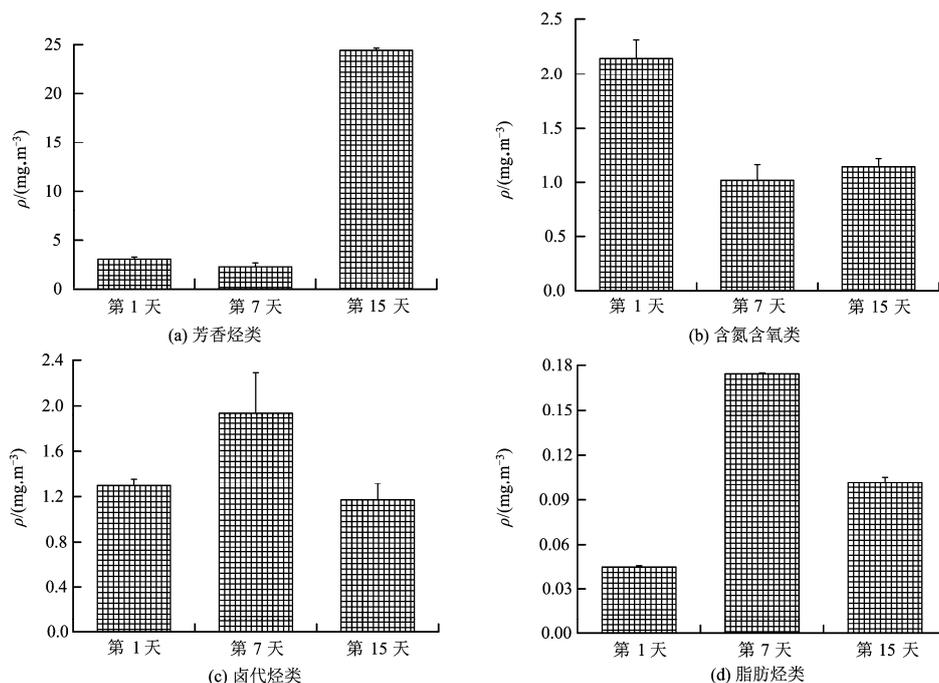


图 4 VOCs 的组成和浓度变化情况

Fig.4 Composition and concentration change of VOCs

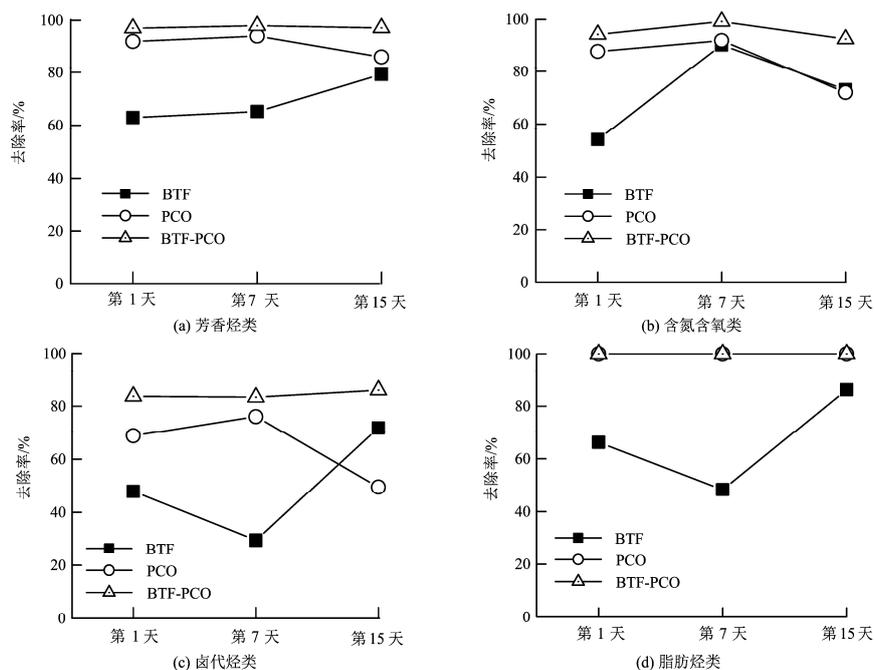


图 5 BTF、PCO 和 BTF-PCO 去除 VOCs 情况

Fig.5 Removal of VOCs by BTF, PCO and BTF-PCO

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 脂肪烃类 VOCs 的质量浓度最低, 分别为 (44.6 ± 0.8) 、 (174.4 ± 0.5) 和 (102.0 ± 3.4) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

基于中试现场 VOCs 污染状况, 我们开展了 BTF、PCO 和 BTF-PCO 工艺对现场 VOCs 处理效果的研究, 结果如图 5 所示。从图中可以看出, BTF 对芳香烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs、卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的去除率分别在 62.9%~79.2%、54.1%~90.1%、29.5%~71.8% 和 48.3%~86.2%。比较不同时间 BTF 对这几类 VOCs 去除率发现, 从第 1 天至第 7 天, BTF 对卤代烃类和脂肪烃类 VOCs 的去除率分别从 47.9%和 66.2%降低到 29.5%和 48.3%, 而对芳香烃类 VOCs 和含氮含氧类 VOCs 的去除率则分别从 62.9 和 54.1%增加到 65.2%和 90.1%。这可能主要是因为相较于第 1 天, 第 7 天的卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的进口浓度急剧升高, 而芳香烃类 VOCs 和含氮含氧类 VOCs 的进口浓度有所降低所致(如图 4 所示)。与第 7 天相比, 在第 15 天时, BTF 对芳香烃类 VOCs、卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的去除率明显升高, 然而, 对含氮含氧类 VOCs 的去除率则有所降低。这是因为相比第 7 天, 第 15 天时卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的进口浓度有所降低, 而含氮含氧类 VOCs 的进口浓度有所增加所致。对比分析表明, BTF 对含氮含氧类 VOCs、卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的去除率的变化与污染物的进口浓度成正相关。然而对芳香烃类 VOCs 而言, 虽然其进口浓度显著升高(从 $(2\ 369.9\pm 359.8)$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升至 $(24\ 419.6\pm 229.5)$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 但是 BTF 对

其去除率并没有降低, 反而还有所提高, 这可能与 BTF 所选用的优势菌种有关, 因为本次中试实验 BTF 所使用的功能微生物菌群是由降解甲苯、二甲苯和苯乙烯的菌群组成, 因此 BTF 对芳香烃类 VOCs 能够有效去除。接下来我们考察了单独使用 PCO 工艺来对这四类 VOCs 的去除效果。从图 5 中可以看出, 相比于 BTF, 虽然 PCO 对这四类 VOCs 的去除率也会有所浮动, 但是总体上 PCO 对这四类 VOCs 的去除率更高: 对芳香烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs 和卤代烃类 VOCs 的去除率分别在 85.9%~94.0%、72.0%~91.9%和 49.5%~76.1%。特别需要指出的是 PCO 可以完全去除脂肪烃类 VOCs。

由前述单独使用 BTF 和 PCO 技术处理 VOCs 的研究可知, BTF 和 PCO 技术均是去除大气中 VOCs 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时仍然存在一定缺点: 对 BTF 而言, 微生物生长比较缓慢, 挂膜需要一定的时间才能完成(马兴元等, 2009); 而 PCO 经过长时间较高处理负荷后, 催化剂表面会积聚大气细颗粒物, 因而遮蔽了紫外光与光催化剂的接触而造成其效率逐渐降低(陈江耀等, 2010)。相较单一 BTF 或 PCO 工艺, BTF 与 PCO 的顺序式串连工艺具有明显的优点: 微生物在前一工序中可以发挥处理高浓度 VOCs 的效果, 而在后一工序中的 PCO 技术可以对于微量毒害性 VOCs 进行深度氧化达标排放。从图 5 可以看出, 相比于较单独使用 BTF 或者 PCO 工艺, BTF-PCO 联用技术对 VOCs 的去除率明显提高: 芳香烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs、

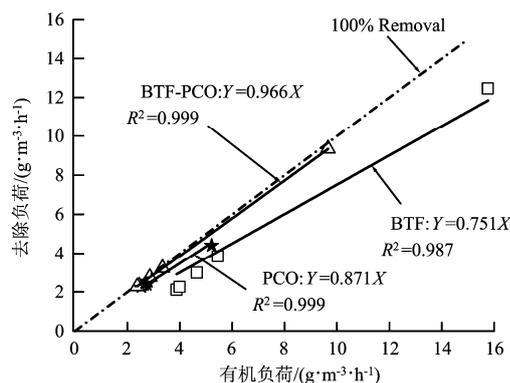


图 6 BTF、PCO 和 BTF-PCO 工艺对 TVOC 的去除负荷-负荷率对比图

Fig.6 Comparative elimination capacities of BTF, PCO and BTF-PCO versus different loading rates of TVOC

卤代烃类 VOCs 和脂肪烃类 VOCs 的去除率分别大于或者等于 97.0%、92.4%、83.4%和 100%。

2.3 反应器去除能力评价

VOCs 的去除率在某种程度上反映了装置的性能。但是, 由于去除率与 VOCs 进口浓度有密切联系, 其可能随着进口浓度的变化而变化。例如, 当进口浓度非常低时, 去除率可能相当高。另外, 装置的尺寸大小也需要考虑进去。因此, 本文引入了与进口浓度及设备尺寸大小无关的 2 个物理量——去除负荷和负荷率来衡量工艺的性能 (Paca 等, 2006)。去除负荷是指单位时间内单位体积反应器所降解的 VOCs 量, 其反映了处理系统的去除能力。去除负荷与有机负荷的比值反映了对有机物降解的程度。比值越高, 分解得越彻底, 产生的中间产物越少。当其值等于 1 时, 表明有机物已被完全降解, 并且其产物完全是环境友好型产物, 如水、二氧化碳和其他无机物 (He 等, 2012; An 等, 2010)。BTF、PCO 和 BTF-PCO 工艺的有机负荷和去除负荷关系如图 6 所示。虚线和实线的斜率分别代表 TVOC 理论上完全降解和 TVOC 实际去除率。显然, 各工艺的去除负荷随着 TVOC 的有机负荷的增长而呈线性增长(线性系数 $R^2 > 0.987$), 表明进口处有机负荷的增加对单一或联用工艺对 VOCs 的去除率并没有抑制作用, 并且其最大去除负荷值主要取决于进口有机负荷值。对 BTF 工艺而言, 当有机负荷最大值为 $15.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 其去除负荷值达到最大值 $12.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 而 PCO 工艺的最大去除负荷仅为 $4.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 因为其有机负荷较小, 其最大值仅为 $5.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。值得指出的是 BTF-PCO 联用工艺的最大去除负荷值仅为 $9.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 BTF 的低, 这是因为本次中试中使用的 BTF-PCO 反应器具有较大的体积。从以上结果可以得出: 在本次中试实验中, 最大去除负荷值按顺序排列为: BTF >

BTF-PCO > PCO。BTF、PCO 和 BTF-PCO 工艺的拟合直线斜率分别为 0.751、0.871 和 0.966, 表明 VOCs 的去除率大小排列为: BTF-PCO > PCO > BTF。另外, BTF-PCO 联用工艺的拟合直线斜率接近 1, 表明 BTF-PCO 联用工艺几乎能够完全降解 VOCs, 并且产物全部为环境友好型产物, 无二次污染产生。从以上结果可以看出, 由于有效地结合了 BTF 较高的去除负荷和 PCO 较高的去除率, 因此在本文中 BTF-PCO 联用工艺能高效去除 VOCs。

3 结论

(1) 电子垃圾拆解现场排放的废气中含有高浓度的 TSP 和芳香烃类 VOCs、含氮含氧类 VOCs、卤代烃类 VOCs 和脂肪烃 VOCs。

(2) 生物滴滤塔和光催化一体化组合工艺可以有效地去除 VOCs, TVOC 的去除率在 95.4% 以上, 基本上可以实现电子垃圾拆解过程排放废气中 VOCs 的达标排放。

(3) 将微生物和光催化氧化技术 2 种不同的工艺有效结合, 提出一种适合于电子垃圾拆解过程废气治理的两段式组合工艺, 为电子垃圾拆解等特殊工业排放有机废气的高效去除提供了一种新的研究思路。

参考文献:

- AN T C, WAN S G, LI G Y, et al. 2010. Comparison of the removal of ethanethiol in twin-biotrickling filters inoculated with strain RG-1 and B350 mixed microorganisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3): 372-380.
- AN T C, ZHANG D L, LI G Y, et al. 2011. On-site and off-site atmospheric PBDEs in an electronic dismantling workshop in south China: Gas-particle partitioning and human exposure assessment[J]. *Environmental Pollution*, 159(12): 3529-3535.
- DENG W J, LOUIE P K K, LIU W K, et al. 2006. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China[J]. *Atmospheric Environment*, 40(36): 6945-6955.
- HE Z G, LI J J, CHEN J Y, et al. 2012. Treatment of organic waste gas in a paint plant by combined technique of biotrickling filtration with photocatalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 200: 645-653.
- LI G Y, SUN H W, ZHANG Z Y, et al. 2013. Distribution profile, health risk and elimination of model atmospheric SVOCs associated with a typical municipal garbage compressing station in Guangzhou, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 76: 173-180.
- LI G Y, ZHANG Z Y, SUN H W, et al. 2013. Pollution profiles, health risk of VOCs and biohazards emitted from municipal solid waste transfer station and elimination by an integrated biological-photocatalytic flow system: A pilot-scale investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 250: 147-154.
- LI H R, YU L P, SHENG G Y, et al. 2007. Severe PCDD/F and PBDQ/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 41(16): 5641-5646.
- PACA J, KLAPKOVA E, HALECKY M, et al. 2006. Interactions of

- hydrophobic and hydrophilic solvent component degradation in an air-phase biotrickling filter reactor[J]. *Environmental Progress*, 25(4): 365-372.
- PENG P A, SHENG G Y, FU J M. 2009. The Pollution by Electronic and Electric Wastes[J]. *Progress in Chemistry*, 21(2-3): 550-557. ZHANG D L, AN T C, QIAO M, et al. 2011. Source identification and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with electronic dismantling in Guiyu town, South China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1): 1-7.
- SEMPERE F, GABALDON C, MARTINEZ-SORIA V, et al. 2008. Performance evaluation of a biotrickling filter treating a mixture of oxygenated VOCs during intermittent loading[J]. *Chemosphere*, 73(9): 1533-1539.
- WONG M H, WU S C, DENG W J, et al. 2007. Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling[J]. *Environmental Pollution*, 149(2):131-140.
- 陈江耀, 李彦旭, 潘碧云. 2008. 持久性有机污染物的污染状况及处置技术[J]. *工业安全与环保*, 34(5): 40-42.
- 陈江耀, 张德林, 李建军, 等. 2010. 光催化与生物技术联用工艺处理油漆废气中试研究[J]. *环境工程学报*, 4(6): 1389-1393.
- 陈勇, 吕桂宾, 尹辉. 2011. 吹扫捕集-气相色谱质谱法分析土壤和沉积物中挥发性有机物[J]. *中国环境监测*, 27(6): 26-30.
- 林海鹏, 武晓燕, 战景明, 等. 2012. 兰州市某城区冬夏季大气颗粒物及重金属的污染特征[J]. *中国环境科学*, 32(5): 810-815.
- 马兴元, 牛艳芳, 吕凌云, 等. 2009. 轻质陶粒滤料生态滤床的挂膜与启动研究[J]. *生态环境学报*, 18(6): 2118-2121.
- 孙佩石, 杨显万, 黄华, 等. 1996. 生物降解工业废气中甲苯的研究[J]. *环境科学动态*, 3: 13-16.
- 汪群慧, 田书磊, 张兰河, 等. 2006. 生物滴滤塔处理青霉素车间 VOCs 中试研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 38(12): 2089-2093.
- 周启星, 林茂宏. 2013. 我国主要电子垃圾处理地环境污染与人体健康影响[J]. *安全与环境学报*, 13(5): 122-128.

Pilot-scale study on waste gas treatment from e-waste dismantling by combined technique of biological trickling filter with photocatalytic oxidation

HUANG Yong^{1,2}, CHEN Jiangyao¹, LI Jianjun³, LIAO Dongqi³, LI Guiying¹, AN Taicheng^{1*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China

Abstract: Pilot-scale study of removal of e-waste dismantling waste gas by combined technique of biological trickling filter (BTF) and photocatalytic oxidation (PCO) were conducted in the work. Results showed that high concentrated total suspended particulate (TSP) and volatile organic compounds (VOCs) were detected from the emitted gas from e-waste dismantling process. The concentration of TSP was in the range of 3 792.5 to 7 387.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was much higher than 3rd grade value of Chinese ambient air quality control criteria (500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). And VOCs were mainly composed of aromatic, oxygenated and nitrogenated, halogenated and aliphatic VOCs with the concentration between 5 499.1±854.7 and 26 834.0±447.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Among these four kind of VOCs, aromatic VOCs account for the highest content with the concentration of 2 369.9 ± 359.8 to 24 419.6±229.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, followed with oxygenated and nitrogenated VOCs, and halogenated VOCs with the concentrations ranged from 1 018.2±142.1 ~ 2 144.2±167.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 1 170.6±146.5 ~ 1 936.6±353.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The concentration of aliphatic VOCs was the lowest of 44.6±0.8 and 174.4±0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Compared with single BTF and PCO, BTF-PCO combined technique displayed more effective capability in the removal of both TSP and VOCs emitted from e-waste dismantling process. It was found that the concentration of TSP greatly decreased to 747.4 ~ 1 750.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ after BTF-PCO treatment with the removal efficiency of more than 76.3%. In the case of VOCs, the removal efficiencies are equal to or higher than 97.0%, 92.4%, 83.4% and 100% for aromatic, oxygenated and nitrogenated, halogenated and aliphatic VOCs, respectively.

Key words: e-waste; total suspended particulate; volatile organic compounds; biotechnology; photocatalytic oxidation; pilot-scale study