

膜生物反应器处理废气

方章平¹ 杨平² 郭勇¹ 梅丽¹

(1. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

摘要:综述了近年来国外用膜生物反应器处理废气的研究进展, 涉及膜材料及膜组件、膜的质量传递、传质速率与生物降解动力学关系、膜生物反应器性能以及膜污染问题等, 并与常规的生物法处理废气进行了比较。针对膜生物法处理废气仍然停留在实验室水平上, 笔者认为今后应深入研究膜材料、传质与动力学、微生物学、膜污染以及成套系统研制等问题。

关键词:膜生物反应器; 废气处理; 传质; 膜污染

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0218-04

Treatment of waste gases by membrane bioreactors

FANG Zhang-ping¹, YANG Ping², GUO Yong¹, MEI Li¹

(1. College of Chemical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Membrane bioreactor (MBR) for waste gases treatment is an innovative biological treatment method which has been rapidly developed recently. The principle of membrane bioreactor and the recent development for waste gases treatment are reviewed, including the types of membrane materials and membrane modules, the transfer of the pollutants, the relation of diffusion and reaction rate, the bioreactor performance and the membrane clogging, etc. Membrane bioreactors with the conventional approaches of biotechnology for waste gas treatment are compared. Finally, as the membrane biotechnology for treatment of waste gas has still been confined to the laboratory scale, it is suggested that the future work should be focused on membrane materials, transfer mass and dynamics, microbiology, membrane polluting and development of integrate system.

Key words: membrane bioreactor; waste gases; mass transferred; membrane clogging

膜分离与生物工艺有机结合形成的膜生物反应器(MBR)已用于处理工业污水、城市污水、楼宇污水和中水回用的实际工程中^[1]。早在 20 世纪 80 年代国外就开始将膜生物反应器用于废气处理^[2]。膜生物反应器处理废气是将高效膜分离技术和生物反应器的生物降解作用结合起来用于废气处理的一项新工艺。到目前为止,用膜生物反应器对多种废气处理进行了实验研究,如二甲苯、甲苯、己烷、丙烯、二甲基硫醚等^[3];国内这方面的研究尚未见报道。笔者将介绍膜生物反应器用于处理废气的研究现状及存在问题,并将膜生物反应器用于废气处理与传统废气生物处理作比较,提出膜生物反应器用于废气处理今后研究的重点。

1 膜生物反应器处理废气研究的几个重点

1.1 膜材料及膜组件

膜生物反应器用于废气处理的膜材料有 2 类: 微孔膜(如疏水性复合膜)和致密膜(如硅橡胶膜)。

疏水性微孔膜是用聚丙烯、聚四氟乙烯、聚砜等高分子材料合成的有机膜,如中空纤维膜;微孔膜的微孔直径一般在 0.01 ~ 1.0 μm ,因该类材料具有疏水性,一般水相不能进入微孔内(除非水相中有较大的压力);微孔内充满气体。相对于致密膜来讲,微孔膜有较高的通透性。用于废气处理的致密膜主要为管式硅橡胶膜,硅橡胶膜属于橡胶态或玻璃态合成高分子膜,其材料主体是链状结构的杂链化合物,由于在化合物中加入 Si,该膜兼有高分子材料和无机材料的双重特性;致密硅橡胶膜无孔、疏水、非极性^[4],对某些气体有选择透过性,许多挥发性有机化合物(VOCs)可透过。用于废气处理的硅橡胶膜主要有:聚二甲基硅氧烷膜(PDMS)^[5]、以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的 PDMS 膜(PDMS/PVDF)^[6]等。

一般来讲,微生物在膜表面粘附形成生物膜,膜材料除能为气相组分(或挥发性组分)扩散和氧的传递提供一个大的气液界面,同时也保护微生物不受重金属和有毒物质的污染。如果通过致密膜传递,

那么挥发性组分在膜材料中被吸收和扩散。在膜材料中的传质系数取决于挥发性组分在膜材料中的吸收和扩散,所以有较高的物质传质阻力。

膜组件有很多种,如平板式、中空纤维式、螺旋式、管式等。膜生物反应器用于废气处理的膜组件常用的为中空纤维式和平板式^[3]。平板式膜生物反应器能获得更好的稳定性能。中空纤维式膜生物反应器有许多优点:可创造一个厌氧和好氧条件,能形成更大的比表面积,有利于微生物的增长并形成高密度的生物膜,允许更高的容积负荷率;降解反应和分离同时进行;对底物有选择性的扩散等。

1.2 膜的质量传递

在没有形成生物膜时,不存在生物降解,挥发性组分通过膜进入液相的膜通量可用下式表示:

$$J = K_l A (C_g / m F_l) \quad (1)$$

在疏水性微孔膜中,以双膜理论为基础,把微孔膜视为由有一定弯曲度、等直径的均匀孔道构成,忽略微孔端面注液膜曲率对传质的影响,则传质阻力同水相的边界层阻力、气相边界层阻力和膜阻力3部分构成,总传质阻力可由下式表示^[3]:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_g m} + \frac{1}{K_m m} + \frac{1}{K_l} \quad (2)$$

其中, K_m 可用下式计算:

$$K_m = \frac{D_c}{\delta \tau} \quad (3)$$

在致密膜中,总传质阻力表示如下^[3]:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_g m} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_l} \quad (4)$$

$$K_m = \frac{P}{\delta} = \frac{S_m D_m}{\delta} \quad (5)$$

影响 K_l 、 K_g 的主要因素是挥发性组分在各自相中的流动速率。但是由于 K_m 、 K_g 相对于 K_l 很大,所以总传质阻力主要由挥发性组分在液相的传质阻力所决定,所以增加液相速率能增加物质传质速率^[7-8]。

1.3 传质与生物降解动力学

在液相中的生物降解速率将影响 K_l 的大小。液相中存在活性微生物时, K_l 随之增加。如果在液相中形成生物膜时,总传质系数 K 并不适用,在生物膜中的扩散和降解必须同时考虑。

Reij 等^[9]用生物模拟程序描述了气相中的丙烯浓度和在生物膜中丙烯的降解速率之间的关系,并且计算出了在生物膜中的挥发性组分的去除速率。

Ergas^[7]在无泡曝气膜生物反应器研究的基础上,对气相和液相中分别进行物料衡算得到2个挥

发性组分去除速率公式。对气相进行物料衡算,挥发性组分的去除速率为

$$R_0 = K a \Delta C_{ln} \quad (6)$$

$$R_0 = \frac{v_g (C_i - C_o)}{L} \quad (7)$$

$$\Delta C_{ln} = \frac{C_i - C_o}{\ln \left(\frac{C_i - HC_l}{C_o - HC_l} \right)} \quad (8)$$

对液相进行物料衡算,挥发性组分的去除速率为

$$R_0 = \frac{K_{ob} C_l}{f} \quad (9)$$

$$K = \frac{\mu_{max}}{YK_s} \quad (10)$$

Ergas 等^[8]用中空纤维膜生物反应器处理含甲苯废气,实验表明,在没有微生物存在的条件下,挥发性组分的传质速率随液相流速的增加而增加,但在有生物膜的情况下,液相流速不影响传质速率;因为在生物膜中物质的传递受到限制,较厚的生物膜导致反应器性能的下降。

1.4 废气处理效果及影响因素

近年来,国外采用膜生物反应器对含丙烯、甲苯、乙苯、三氯乙烯、二甲基苯异构物、二甲基硫醚等进行了实验研究,其处理结果见表1。

膜生物反应器处理废气的主要影响因素有:进气速率、进气浓度、气体停留时间、膜及膜组件、微生物种群、水相中的生物浓度和挥发性组分在生物膜中的扩散系数等。

进气速率、进气浓度高,去除率降低;气体停留时间短,去除率低。Reij 等^[10]在处理丙烯时,进气中丙烯的质量浓度分别为 4 mg/L 和 0.84 mg/L 时,丙烯的去除率分别为 80% 和 95%。de Bo 等^[11]在处理二甲基硫醚时,在其他各种工艺条件相同的情况下,停留时间分别为 24、12、8s,二甲基硫醚去除率分别为 99%、90%、85%,可见随气体停留时间的缩短,其去除率下降。de Bo 等^[6]处理二甲基硫醚时,研究表明,不同的膜对去除率有明显影响;Reij 等将中空纤维膜处理丙烯^[10]与平板膜处理丙烯^[9]的结果进行比较后发现,虽然平板膜组件的长期稳定性能比中空纤维膜组件好,但是中空纤维式膜反应器有较大的容积负荷率;膜在反应器中所占的体积分数、膜的有效面积对去除率有影响,Ergas 等^[7]从理论和实验角度证明了膜在反应器中所占的体积分数和膜的有效面积增加则去除率增加。Ergas 等^[8]研究表明,甲苯在生物膜中的扩散系数小于 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 时,去除率下降;生物浓度高、生物活性好时,水相中

挥发性组分的降解率高、去除率增加。

表 1 近年来国外膜生物反应器废气处理实验研究结果

废气类型	微生物种类	膜材料及组件	气体停留时间/s	进气体积分数/ 10^{-6}	去除率/%	文献
丙烯	<i>Xanthobacter</i> Py2	聚丙烯, 平板式	—	2300	58	[9]
三氯乙烯	污水厂污泥	聚砜, 中空纤维式	36	20	30	[12]
甲苯	污水厂污泥	聚砜, 中空纤维式	16	600	84	[13]
丙烯	<i>Xanthobacter</i> Py2	聚丙烯, 中空纤维式	80	448 ~ 2133	95 ~ 80	[10]
甲苯	恶臭假单胞菌	聚乙烯, 中空纤维式	1.4	100	97	[7]
甲苯	—	聚丙烯, 中空纤维式	1.8	200	70	[8]
三氯乙烯	<i>Methylosinus trichosporium</i>	聚丙烯, 中空纤维式	96 ~ 300	24 ~ 33	92 ~ 96	[14]
苯、甲苯、乙苯、二甲基苯异构物	恶臭假单胞菌	硅树脂材料, 管式	—	110 ~ 750	75 ~ 99	[15]
二甲基硫醚	生丝微菌属	17 μ m PDMS/Zrf, 平板式	8 ~ 24	12 ~ 135	85 ~ 99	[11]
	生丝微菌属	17 μ m PDMS/Zrf, 平板式	24	620	74	[11]
	生丝微菌属 + ABIL	17 μ m PDMS/Zrf, 平板式	8/24	13.7	85 ~ 99	[11]
二甲基硫醚	生丝微菌属	1 μ m PDMS/PVDF, 平板式	24	588	79	[6]
	生丝微菌属	1 μ m PDMS/PVDF, 平板式	24	129 ~ 350	89 ~ 91	[6]
	生丝微菌属	2.5 μ m PDMS/PVDF, 平板式	—	404	90	[6]

注: ABIL 指氨和亚硝酸细菌, PDMS 指聚二甲硅氧烷, Zrf 指包含二氧化钴的聚砜, PVDF 指聚偏氟乙烯。

1.5 膜污染问题

膜的污染堵塞是影响膜生物反应器处理废气长期稳定性的主要因素之一。膜的污染堵塞问题主要是取决于膜材料的物化性质、挥发性组分的亨利常数以及水和微生物细胞填充在膜孔中或膜的表面情况。实验研究表明, 在相同厚度下疏水性微孔膜的阻塞率比硅橡胶膜阻塞率要小 10 ~ 150 倍^[3]; 而物质在膜中的传质系数与膜的厚度成反比, 所以尽量减少膜的厚度能有效地防止和减少膜的堵塞。对于致密膜, 传质系数相对于微孔膜更小, 因此致密膜一般是用致密材料和其他材料复合而成, 致密层一般小于 30 μ m; 而且承托层的位置也很重要, 应安置在气相一侧, 因承托层安置在水相一侧时, 会加大传质阻力, 也容易被生物膜污染。在用无孔膜作为涂层时不存在微孔膜的孔堵塞问题, 因此, 用致密膜时系统不需要定期冲洗^[15]。为了防止水相进入膜孔中, 增加传质阻力, 膜材料应该选择疏水性材料; 疏水性

的膜也有利于微生物的粘附, 由于在靠近膜的一侧污染物浓度高, 有利于微生物的生长, 促使生物膜的形成。挥发性物质的亨利常数小, 传质阻力小, 膜不易污染。高流速也可以减轻膜的堵塞。

另外, 在对好氧微生物提供大量氧的情况下引起微生物的过量生长, 形成的悬浮污泥会导致膜的堵塞, 在供氧量较小的情况下没有发现悬浮污泥形成^[3]。由于悬浮微生物随水的流动进入水相管道, 容易造成管道堵塞, 所以经常冲洗以去除过量的微生物和失活的微生物, 能较好地防止水相管道的堵塞, 提高物质传递驱动力。

2 与其他生物法处理废气的比较

目前常规的废气生物处理技术包括生物过滤法、生物吸附法(也称生物洗涤法)、生物滴滤法等^[16]。表 2 总结了膜生物反应器处理废气时与常规废气生物处理技术的比较。

表 2 生物法处理废气比较

反应器	特点	优点	缺点
膜生物反应器	单个反应器; 液相流动, 既有固定的也有悬浮的生物相	占地面积小, 处理效率高, 反应器无活动组件, 易放大; 由于有水相存在, 微生物有最佳的增湿效果和降解效率, 且容易控制反应条件和去除最终产物; 微生物不能通过膜面, 因此微生物不污染气相, 可用于室内空气的处理; 具有较大的气液界面和优良的传质性能, 对难溶于水的废气处理有较大的潜能; 膜可防止重金属和其他有毒物质对微生物抑制, 对微生物有保护作用	投资费用高; 传质阻力较大; 微生物的过度生长引起水相管道的堵塞和/或不稳定的生物膜性能, 导致反应器性能下降; 长期稳定性尚待研究

(续表)

反应器	特点	优点	缺点
生物过滤法	单个反应器;无流动液相,生物相固定	结构简单,投资及操作费用低;气液表面积比值高,能够处理较高亨利常数的污染废气	在处理氯化、含硫、含氮废气时,会导致氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子的聚集,从而引起酸化,虽然添加缓冲剂能防止酸化,但是最终产物不能中和,也难以去除;占地面积大,反应条件不易控制,不易处理高浓度废气
生物吸附法	2个反应器;液相流动;微生物悬浮生长在液体中	液相和气相各自独立,容易控制反应条件和去除最终产物;设备占地面积小;压力损失小;处理污染物浓度相对较高	在被微生物去除前,需扩散到水相,对于难溶于水的气体,传质阻力很大;需要大量氧才能维持较高的降解率,且需处理剩余污泥,故投资大、运行费用高;启动过程复杂
生物滴滤法	单个反应器;微生物固定,液相流动	液相和气相各自独立,容易控制反应条件和去除最终产物;设备较简单;能较好地截留生长缓慢的微生物	在被微生物去除前,需要扩散到水相,对于难溶于水的气体传质阻力很大;需处理剩余污泥,故运行费用高;启动过程较复杂

3 结语

膜生物反应器集中了其他生物法处理废气的优点,具有处理效率高、占地面积少、易于工业放大、便于自动控制、具有较大的气液界面和优良的传质性能,对难溶于水的废气的处理有较大潜能等优点,与一般的生物法废气处理相比具有独特的优越性。迄今为止,膜生物法处理废气仍然停留在实验室水平上,我们认为在如下几个方面尚需深入研究:①提高膜的制作水平、研发新型的膜材料,降低膜成本;②扩大膜生物反应器处理废气的种类,获得更多的信息,以便确定设计及运行参数;③深入研究膜生物反应器处理废气的传质和反应动力学性能;④系统研究用于废气处理的微生物种群及其代谢途径等;⑤获得膜污染的更多信息,提出膜污染解决的有效方法;⑥研发工业结构的用于废气处理的膜生物反应器系统。随着膜生物反应器用于废气处理理论及基础研究的不深入,我们相信,膜生物反应器不仅在废水处理方面得到广泛的应用,而且也将在废气处理上得到应用和推广。

符号说明

A —膜表面积, m^2 ;
 a —中空纤维膜组件比表面积, m^{-1} ;
 C_g, C_i, C_o, C_1 —挥发性组分在气相中的浓度、进气浓度、出气浓度、液相中的挥发性组分浓度, mol/m^3 ;
 D, D_m —微孔膜的扩散系数、致密膜的扩散系数, m^2/s ;
 f —中空纤维膜组件占反应器体积分数, —;
 H —亨利常数, —;
 J —挥发性组分通过膜进入液相的膜通量, mol/s ;
 K, K_g, K_l, K_m —物质总的传质系数、气相传质系数、液相传质系数、膜传质系数, m/s ;
 K_s —饱和常数, mol/m^3 ;
 L —中空纤维膜组件长, m ;

m —挥发性组分的气液分配系数, —;
 P —致密膜的渗透率, m^2/s ;
 R_0 —挥发性组分去除速率, $mol/(m^3 \cdot s)$;
 S_m —致密膜的吸收率, m^2/s ;
 v_g —中空纤维膜组件中气相透过速率, $mol/(m^2 \cdot s)$;
 Y —细胞产率, mol/mol ;
 ρ_b —生物量密度, mol/m^3 ;
 μ —微生物最大比生长速率, s^{-1} ;
 δ —微孔膜厚度, m ;
 ϵ —微孔膜的孔隙率, —;
 τ —微孔膜的弯曲因子, —。

参考文献

- [1] Stephenson T, Judd S, Jefferson B, *et al.* 膜生物反应器污水处理技术[M]. 张树国, 李咏梅译. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] Bäuerle U, Fischer K, Bardik D. [J]. Luft, 1986, 46(5): 233 - 235.
- [3] Reij M W, Keurentjes J T F, Hartmas S, *et al.* [J]. J Biotechnol, 1998, 59(3): 155 - 167.
- [4] 杨清艺. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [5] de Bo I, Langenhove H V, Pruust P, *et al.* [J]. J Membr Sci, 2003, 215(1-2): 303 - 319.
- [6] de Bo I, Herman J, Vincke J, *et al.* [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(18): 4228 - 4234.
- [7] Ergas S J. [J]. J Environ Eng, 1997, 123(6): 593 - 598.
- [8] Ergas S J, Shumway I, Fitch M W, *et al.* [J]. Biotechnol Bioeng, 1999, 63(4): 431 - 441.
- [9] Reij Martine W, de Bont Jan A M, Hartmans Sybe, *et al.* [J]. Biotechnol Bioeng, 1995, 45(2): 107 - 115.
- [10] Reij M W, Hartmas S. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1996, 45(6): 730 - 736.
- [11] de Bo I, Langenhove H V, *et al.* [J]. Desalination, 2002, 148(7): 281 - 287.
- [12] Parvatiyar M G, Govind R, Bishop D F. [J]. Biotechnol Bioeng, 1996, 50(1): 57 - 64.
- [13] Parvatiyar M G, Govind R, Bishop D F. [J]. J Membr Sci, 1996, 119(1): 17 - 24.
- [14] Pressman J G, Georgiou G, Gerald E, *et al.* [J]. Biotechnol Bioeng, 2000, 68(5): 548 - 556.
- [15] Attaway H, Gooding C H, Schmidt M G. [J]. J Indust Microbiol Biotechnol, 2001, 26(5): 316 - 325.
- [16] Kennes C, Thalasso F. [J]. J Chem Technol Biotechnol, 1998, 72(4): 303 - 319. ■