

DOI:10.13205/j.hjgc.202505010

高瞳,李琳,韩云平. 用于处理挥发性有机物的生物反应器模型研究进展[J]. 环境工程,2025,43(5):84-94.

GAO T, LI L, HAN Y P. Research progress on bioreactor models for treatment of volatile organic compounds [J]. Environmental Engineering, 2025, 43(5): 84-94.

用于处理挥发性有机物的生物反应器模型研究进展

高瞳^{1,2} 李琳^{1,2*} 韩云平^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085; 2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:挥发性有机物(VOCs)是大气中一类重要的污染物。生物净化技术处理大流量、低浓度的VOC,具有反应条件温和、运行费用低、二次污染小的优点,因而被广泛应用。建立适当的反应器模型可以有效地模拟反应器的运行、化学反应以及物质传递过程。早期建立的模型主要用于模拟气体流动、相转移、生物膜内降解和生物生长的生物膜动力学,并且模型的建立方法相对标准,被业内普遍接受和使用。近年来,随着流体力学、数学和计算机等高新技术的发展,新的模型能够模拟更加复杂的工艺条件,同时确保模型的可重复性和稳定性。综述了用于处理VOCs的生物反应器模型的研究进展,重点介绍了经典的生物膜动力学模型、生物反应器计算流体动力学模型,以及人工神经网络模型。阐述了各类模型的基本原理、重要参数、应用条件及研究现状。分析了生物反应器模型研究的不足和未来发展的趋势,以期深入揭示VOC生物转化过程、改进生物处理系统的设计和指导实践提供科学依据。

关键词:生物反应器;挥发性有机物;数值模型;反应机理

Research progress on bioreactor models for treatment of volatile organic compounds

GAO Tong^{1,2}, LI Lin^{1,2*}, HAN Yunping^{1,2}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are a significant class of pollutants in the atmosphere. Biological technology is widely used in treating VOCs with large air flow rates and low concentrations, because of the advantages of mild reaction conditions, low economic cost, and minimal secondary pollution. Proper reactor modeling can effectively simulate reactor operation, chemical reactions, and substance transport processes. The early models were mainly used to simulate the biofilm dynamics of gas flow, phase transfer, biodegradation, and biological growth. The methods used to establish the models were relatively standard, generally accepted, and widely used in industry. In recent years, with the development of fluid mechanics, mathematics, and computer science, new models can simulate more complex processes while ensuring the repeatability and stability. In this paper, the research progress of bioreactor models for VOCs was reviewed, focusing on the classical biofilm dynamics model, the computational fluid dynamics (CFD) model for bioreactors, and the artificial neural network (ANN) model. The basic principles, important parameters, application conditions and research status of various models were expounded. The shortcomings and future development trends of bioreactor models were also analyzed, providing a scientific basis for revealing the VOC biodegradation process and improving the design and practical application of biological treatment systems. In the future, more attention should be paid to improving the combination of artificial neural network model

收稿日期:2024-02-26; 修改日期:2024-04-12; 接收日期:2024-05-18

基金项目:国家重点研发计划项目(023YFC3707500)

第一作者:高瞳(1997—),男,博士研究生,主要研究方向为恶臭与VOCs气体高效净化系统与新技术。tonggao_st@rcees.ac.cn

* 通信作者:李琳(1966—),女,研究员,主要研究方向为挥发性有机废气及恶臭物质生物转化机制与处理技术研究。leel@rcees.ac.cn。

and the CFD model to improve its operability and universality.

Keywords: bioreactors; volatile organic compounds; numerical models; reaction mechanisms

0 引言

挥发性有机物(VOCs)的排放主要集中于工业、运输、溶剂使用、生物质燃烧等方面^[1-2]。排放到大气中的 VOCs 是形成臭氧、细颗粒物的重要前体物,从而导致灰霾、光化学烟雾等环境污染问题。大多数 VOCs 具有毒性、刺激性气味,以及致畸性和致癌作用,危害人体健康。我国已经制订相关的法规和标准,严格控制废气中 VOCs 的排放^[3]。

VOCs 的污染控制技术包括燃烧、吸收、吸附、冷凝、膜技术、光催化、催化氧化、等离子体技术和生物技术等多种途径^[4]。利用微生物处理废气的生物技术适用于处理低浓度、可生物降解的 VOCs。与物理化学技术相比,具有处理效果好、投资及运行费用低、无二次污染等优点,因而备受关注^[5-6]。目前用于 VOCs 治理的生物反应器的研究主要集中在高效生物反应器研发及运行参数优化^[7-8]、功能微生物菌种的驯化筛选^[9-11]、以及处理设备的推广应用^[12-14]等方面。其中,开发适当的模型描述反应器行为的操作参数与状态变量之间的关系,可以模拟反应器的运行效果、化学反应过程以及物质传递过程,指导反应器的设计、工程放大或优化。

生物滤池是最早被研究和广泛使用的一种处理 VOCs 的生物技术^[15],大多数生物反应器是在生物滤池的基础上发展而来^[16],各类技术在去除污染物的原理上十分相似^[17]。本文以生物滤池为代表,综述了生物方法去除 VOCs 模型的研究进展,重点阐述了生物模型的基本原理以及最新研究进展,为进一步研究 VOCs 生物净化技术提供参考和思路。

1 生物反应器模型的研究进展

1.1 经典生物膜动力学模型

Ottengraf 等^[18]最早依据双膜/生物膜理论建立废气处理的生物滤池。之后的研究在其基础上不断进

行修正、改进,形成了以气液传质、生物降解以及生物膜生长为代表的生物膜动力学模型(表 1)。

双膜/生物膜理论认为,污染物在生物反应器中的降解过程可以分为 4 个阶段:1)气体污染物在气流作用下进入反应器中;2)污染物由气相转移到液相,即物质与生物膜表面的液相接触,污染物溶于水;3)污染物由液相转移至生物膜中,并被生物膜中的微生物吸收;4)污染物的生物降解过程,同时将其作为营养物质获取能量并生长繁殖。根据双膜/生物膜理论建立的模型称之为生物膜动力学模型,其机理如图 1 所示。

1.1.1 气相流体模型

为方便建模,早期的模型假设反应器内的气流为“塞流”,非轴向尺度的流动通常忽略不计,在此假设下模型可在二维条件下模拟,流体方程见式(1)^[19]。

$$\frac{dC_{\text{air}}}{dt} = -V \frac{\partial C_{\text{air}}}{\partial z} \quad (1)$$

其中,

$$V = \frac{V_A}{\theta} \quad (2)$$

式中: t 为时间,s; C_{air} 为空气中污染物浓度, mg/m^3 ; V 为间隙流速, m/s ; z 为生物滤池的轴向尺寸, m ; V_A 为接近速度, m/s ; θ 为介质孔隙率。

“塞流”模型在众多研究中均有应用,Amanullah 等^[20]、Gaszcak 等^[21]、San-Valero 等^[22]、Eshraghi 等^[23]对甲苯、二甲苯、苯乙烯、正丁醇的研究均得到了与试验结果拟合程度较高的模型。然而反应器中填料的存在,使得该假设并不能表示在反应器内部真实的流体情况,生物膜动力学模型在流体相关依然存在不足。

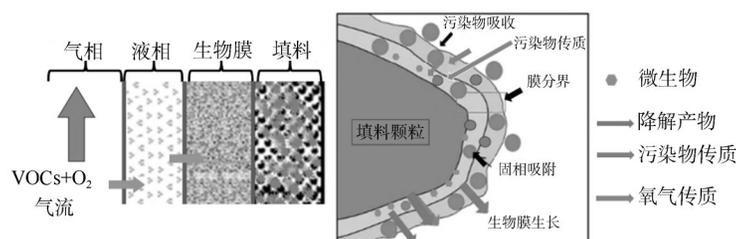


图 1 生物反应器降解 VOCs 机理

Figure 1 VOCs degradation mechanism in the bioreactor

表1 生物膜动力学模型的相关研究汇总

Table 1 A summary of related studies on biofilm dynamics models

模型类型	反应器类型	污染物	主要内容	适用性	文献
气相流体模型	生物滤池	乙醇	生物反应器不同运行阶段,污染物的去除方式呈现差异性。运行前期,污染物去除以吸附为主;运行后期,以生物降解为主	稳态条件下生物滤池处理 VOCs	[19]
	生物滤池	甲苯	生物膜的厚度及比表面积影响 VOCs 在气相的分布及传质		[20]
	生物滴滤池	苯乙烯	气相流体模型模拟疏水性 VOC 的去除率及反应速率,模型拟合度较好,与实际值的误差值不超过 3%	中试规模的生物滴滤池去除疏水性 VOCs	[21]
	生物滤池	苯乙烯	实验室模拟结果经优化后可成功应用于混合 VOCs 处理的实际工程	生物滤池处理含多种疏水性 VOCs 的废气处理	[22]
传质阻力及动力学模型	生物滴滤池	正丁醇	与负荷相比,生物滴滤池的内环境,如温度,对亲水性 VOCs 的处理效果影响更大	生物滴滤处理亲水性 VOCs	[23]
	生物滤池	苯乙烯、乙醇等 6 种 VOCs	气液两相传质系数的测定;温度、入口浓度等因素对传质的影响	有助于建立模型气液传质系数的选取	[24]
	生物膜扩散模型	苯酚	以苯酚为目标污染物,测定了其在生物膜内的扩散系数;增加生物膜密度可以有效提高亲水性 VOCs 的扩散系数	三相流化床生物反应器处理亲水性 VOCs	[25]
	生物流化床	乙酸乙酯	提出了生物膜扩散的经验方程,以及溶解氧对生物降解速率影响的动力学模型	氧限制的 VOCs 生物去除模型	[26]
生物降解模型	生物反应器	VOCs	基于已有的生物膜扩散系数的研究,提出了一种生物膜结构的概念模型	生物膜扩散系数的选取及生物膜结构描述	[27]
	生物滴滤池	苯乙烯	生物膜的有效厚度、有效表面积由氧气和苯乙烯的消耗决定	底物及氧源限制的生物滴滤池模型的应用	[28]
	生物滤池	VOCs	Monod 和 Andrews 动力学及其参数, VOC 和 O ₂ 浓度表达式以及有效性因子	VOCs 和氧气浓度限制模型的应用	[29]
	生物滤池	VOCs	生物滤池对冲击负荷(例如入口浓度和气体流速)耐受力的研究	瞬态生物滤池模型的应用	[30]
生物量积累及生物膜生长模型	生物滤池	甲苯、乙苯、邻二甲苯	生物滤池处理混合 VOCs, 利用 Monod 方程可以量化每种组分的反应速率、生物降解率	混合气体底物限制生物滤池模型	[31]
	生物滤池	乙酸乙酯	采用 Michaelis-Menten 模型和零阶扩散极限模型预测恶臭假单胞菌去除乙酸乙酯的潜力	瞬态生物滤池模型的应用	[32]
	生物滴滤池	二氯甲烷	利用该模型可计算获得生物反应器内积累的生物量和液体滞留时间	瞬态生物滴滤池模型	[33]
	生物滤池	H ₂ S	建立生物量积累数值模型	中试规模 H ₂ S 生物滤池	[34]
生物滤池	H ₂ S	评估生物膜厚度以及多孔介质填料的孔隙率	多孔介质填料生物滤池模型	[35]	

1.1.2 传质阻力及动力学模型

通常认为,生物滤池中同时包含气相和液相,在平衡条件下两相中的污染物浓度成正比,遵循亨利定律,见式(3)。

$$C_l = \frac{C_g}{H} \rightarrow H = \frac{C_g}{C_l} \quad (3)$$

式中: C_l 为液相污染物浓度, mg/L; C_g 为气相浓度, mg/m³; H 为亨利常数。由此可知,亨利常数 H 高的物质,其在水中的溶解性 C_l 低。

反应器内的流动气相和液相之间的传输方程^[24]如式(4)所示。

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_g}{\partial z} - K_c a_c (C_g - C_l H) \quad (4)$$

式中: $K_c a_c$ 为总的体积传质系数, m/s; D_p 为色散-扩散系数, m²/s; z 为过滤深度, m; u 为空隙空气流速, m/s。

依据双膜生物膜理论, $K_c a_c$ 的确定是由液相界面

的传质系数 ($K_l a_c$) 和气象界面的传质系数 ($K_g a_c$) 确定, 见式(5)。可知传质系数与亨利定律常数 H 、气相侧的传质阻力及液相侧的传质阻力密切相关。其中, 物质在水中的溶解性决定了其亨利定律常数 H 。

$$\frac{1}{K_c a_c} = \frac{1}{K_g a_c} + \frac{H}{K_l a_c} \quad (5)$$

根据亨利定律, 可以将污染物分为疏水性物质及亲水性物质。亨利定律中 $H > 0.1$ 的物质定义为疏水性化合物, 包括烷烃 (CH₄ 等)、烯烃 (C₂H₄ 等)、液态烷烃 (正己烷、正戊烷等)、液态烯烃 (α -蒎烯等)、芳香烃 (甲苯、二甲苯等) 等。由式(5)可以看出: H 与传质系数 $K_c a_c$ 成反比, 亨利常数 H 越高的物质从气相到液相的传质系数越低。由于溶解性低, 这些物质从气相到液相的传质过程受到较高液相阻力, 导致生物膜相中的生物利用度降低, 反应器去除率降低, 因

此称为传质限制物质^[36]。由于C₂H₂和CH₄等典型传质限制污染物可以被特定的微生物充分降解,因而传质和在液相中溶解度的限制,均为影响该类污染物去除率的主要因素。先前的研究中,甲烷入口负荷在17~160 g/(m³·h)时,去除率在20%~62%^[37-38],乙烯去除率也仅达到80%^[39],即使在低负荷状态下,生物反应器对传质限制VOCs的转化也不理想。

$H < 0.1$ 的物质属于亲水性物质,包括醇类(甲醇、乙醇等)、挥发性有机酸VFA(乙酸、丁酸等)、酮类(丙酮)。由于溶解性高,它们从气相到液相的转移过程中受到的液相阻力较小,易于传质,使生物反应器出现超负荷现象,并引起生物膜毒性和生物活性抑制,导致生物反应器去除能力下降^[40],这类VOCs被称为动力学限制物质。由于该类污染物具有较高的从气相到液相的传质能力,因而生物毒性和活性抑制是该类污染物在反应器内降解的主要影响因素。在低负荷条件下,生物反应器对动力学限制物质的生物降解能力未达到饱和,获得的去除率较高。当污染物负荷较高时,尽管生物反应器仍能保持较高的去除能力,但是其去除率出现明显降低的现象。已有研究显示,在低负荷条件下[< 250 g/(m³·h)],甲醇和乙醇的去除率均超过95%。而当入口负荷分别增加到3700 g/(m³·h)^[41]和2160 g/(m³·h)^[42]时,两者的去除率显著降至43.6%(甲醇)和44.5%(乙醇)^[41-43],呈现出明显的毒性和活性抑制。当反应器受到冲击负荷,如负荷从50 g/(m³·h)瞬时增加至600 g/(m³·h)时,观察到甲醇的去除率从100%降低到94%;当负荷恢复时,此时反应器液相中积累的甲醇浓度达到3000 g/m³,而去除率仅为75%,表明甲醇的去除受到生物降解动力学限制^[44]。

1.1.3 生物膜扩散模型

污染物在进入生物膜后,在生物膜内的扩散被认为遵循菲克定律,见式(6)。

$$\left[\frac{\partial C_{\text{bf}}}{\partial t} \right]_{\text{diff}} = D_{\text{bf}} \frac{\partial^2 C_{\text{bf}}}{\partial x^2} \quad (6)$$

式中: D_{bf} 为生物膜中的污染物扩散常数; x 为生物膜深度,m; C_{bf} 为膜内污染物浓度,mg/L。

生物膜由于其中存在丰富的微生物及其相关产物,其实际的扩散常数与水中的扩散常数(D_w)不同。扩散常数取决于物质的类型和生物膜密度。生物膜含水率高,通常 $> 90\%$,估算生物膜扩散系数时与该物质在水中的扩散系数相关联。研究人员开发了1个

经验方程^[25](式7),通过生物膜密度(X_v ,g/m³)将 D_{bf} 与 D_w 联系,计算生物膜中的扩散常数。由于生物膜的结构取决于生物膜密度,有效扩散率(D_{bf}/D_w)会随着生物膜密度的增加而降低。生物膜的密度越高,污染物通过生物膜时受到的阻力越大,其扩散率就越低。应用该经验方程对VOCs在生物膜内的扩散过程建模,研究显示扩散常数对生物膜密度的变化较为灵敏,有必要在计算时调整相关参数值,以获得更精确的模拟结果^[26-27]。

$$D_{\text{bf}} = D_w \left[1 - \frac{0.43X_v^{0.92}}{11.19 + 0.27X_v^{0.99}} \right] \quad (7)$$

Gaszczak研究团队^[28]应用该经验方程模拟气态苯乙烯在中试规模的生物滴滤池的净化效率,并利用试验数据库验证了该过程的3个数学模型。发现所有测试模型都非常接近试验数据;RE值预测的平均百分比误差 $\leq 3\%$ 。

1.1.4 生物降解模型

营养物质即底物的浓度与组成影响微生物的活性和生长速度,Monod动力学是描述微生物增殖速度与有机底物浓度之间的函数关系。污染物在生物膜内的降解假定为Monod动力学^[29],动力学方程如式(8)所示。

$$\frac{dX_{\text{act}}}{dt} = \mu X_{\text{act}}, \quad \mu = \frac{\mu_{\text{max}} C_{\text{bf}}}{K_s + C_{\text{bf}}}, \quad \frac{dX_{\text{act}}}{dt} = Y \frac{dC_{\text{bf}}}{dt} \quad (8)$$

式中: X_{act} 为生物量密度,kg/L; μ 为生长常数,h⁻¹; μ_{max} 为生长常数最大值,h⁻¹; K_s 为Monod半饱和常数,mg/L; Y 为生物量产率。 K_s 和 μ_{max} 值很难在生物膜中直接测定,通常通过培养微生物,检测生长量获得。

除了营养源之外,VOC在反应器内的生物降解还受到底物性质、物质之间的抑制作用以及氧浓度等多重因素的限制。由于氧气在水中的溶解度很低,通常远低于污染物的溶解度,因此有时氧气浓度会限制生物降解的速度。因此,除了传质限制,相关研究在模型中又添加了氧源等因素的限制模型。较早的氧源限制模型由Zarook Shareefdeen^[30]建立,见式(9)。

$$\mu = \frac{\mu_{\text{max}} C_{\text{O}_2, \text{bf}}}{K_{\text{SO}_2} + C_{\text{O}_2, \text{bf}}} \quad (9)$$

氧浓度被用于定义Monod动力学的生长常数。其中, $C_{\text{O}_2, \text{bf}}$ 为生物膜中氧的浓度,mg/L; K_{SO_2} 为氧的Monod半饱和常数,mg/L。

在式(8)的基础上,Nguyen研究团队^[31]对生物反

反应器处理多种污染物时,各类污染物之间的抑制作用进行了探讨。以 p_{ij} 为各污染物之间抑制常数,将抑制关系表示为式(10)。

$$\mu_i = \left[\frac{\mu_{i\max} C_{ibf}}{K_{Si} + \sum p_{ij} C_{jbf}} \right] \left[\frac{C_{O_2,bf}}{K_{So_2} + C_{O_2,bf}} \right] \quad (10)$$

Hossein Zare等^[32]采用 Monod 动力学修正后的 Michaelis-Menten 模型预测乙酸乙酯在生物滤池中的去除效果,见式(11)。

$$\mu_i = \left[\frac{\mu_{i\max} C_{ibf}}{K_{Si} + C_{ibf} + \sum p_{ij} C_{jbf}} \right] \quad (11)$$

式中: i 和 j 表示同时处理的2种污染物; p_{ij} 为抑制常数,mg/L。

在进气乙酸乙酯浓度低于430 ppm(1549.3 mg/m³)时,反应器模型最大去除率达到99%。最终模拟结果证明,模型的预测同试验数据具有良好的拟合性,同时通过模型模拟发现当EBRT增加时(由60 s增加至75 s),动力学常数相应改变(K_s)。

1.1.5 生物量积累及生物膜生长模型

生物量的增长会导致生物膜厚度的增加,使得位于生物膜深处的生物接触营养物质、氧以及污染物的机会减少。同时,生物膜的积累会改变反应器内部填料的形状、结构以及孔隙率,影响气相流体扩散及其传质过程。Ye等^[45]研究表明,随着生物膜的积累,距离生物膜表面超过75 μm以上的深层次的生物膜,其所表现的生物活性较低。同时较厚的生物膜将堵塞孔径较小的填料孔隙,可供气相流体通过的空间减小,传质的表面积下降,压降增加^[46]。针对长期运行的生物反应器,建模过程中必须识别反应器内的生物生长及生物膜厚度变化,同时生物量的死亡率也依赖于氧浓度,且呈单型关系。因此,Okkerse等^[33]提出了生物积累方程,见式(12)。

$$\frac{dX_{act}}{dt} = \int_0^{L_w} \left(\frac{Y\mu_{\max} C_{bf}}{K_S + C_{bf}} - b + \beta b \right) X_{act} dx \quad (12)$$

$$b = k_d \frac{C_{O_2,bf}}{K_{Sd} + C_{O_2,bf}} \quad (13)$$

式中: b 为死亡率常数,mg/L;模型中通常假设生物的死亡率与存在的生物量成比例; β 为非活性生物量积累常数,mg/L,其为死亡生物量的恒定部分作为非活性物质而积累在生物膜中。

Alberto等^[34]应用简化模型来估计滴滤器中硫化物的去除以及生物膜的积累、去除,模型在气液传质、扩散等相关内容中则进行了一系列的简化。模

型可有效区分反应堆床内的活性生物质和惰性生物质以及硫的物质转化形式。

Eric Dumont等^[35]采用多孔介质模型评估生物滤池内部填料的孔隙率以及生物膜厚度,生物滤池采用片岩材料为填料。填充床是一种多孔介质,其中压力下降是由于能量损失造成的,描述每单位长度压降的方程考虑了2个项:与流体速度成正比的黏性能量损失项(q),和与平均流体速度的平方成正比的动能损失项(q^2),方程见式(14)。

$$\frac{\Delta P}{H} = C_1 f_1(\varepsilon) q + C_2 f_2(\varepsilon) q^2 \quad (14)$$

式中: C_1 、 C_2 为经验常数;函数 f_1 和 f_2 则是取决于孔隙率的功能; q 为黏性能量损失项,m/s; ε 为孔隙率; ΔP 为压降,Pa。

Eric Dumont对比了不同孔隙模型对球形颗粒填料的适配性:

首先是 Ergun 方程,模型见式(15)。

$$\frac{\Delta P}{H} = A \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^m} \frac{\mu}{D_p^2 \phi^2} q + B \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^m} \frac{\rho}{D_p \phi} q^2 \quad (15)$$

式中: μ 为流体的动态黏度,kg/(m·s); ρ 为流体密度,kg/m³; D_p 为颗粒平均直径,μm; ϕ 为颗粒的球形度,也称为其圆度。系数 A 和 B 可以拟合实验数据,调整颗粒粗糙度的值,以考虑平均床层空隙率的变化。

其次是 Comiti & Renaud 方程,模型见式(16)。

$$\frac{\Delta P}{H} = 2\tau^2 \mu a_{vd}^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} q + 0.0968\tau^3 \rho a_{vd} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} q^2 \quad (16)$$

式中: a_{vd} 为颗粒的平均表面积除以颗粒的平均体积; τ 为迂曲因子,值为1.44。

Ergun 方程最常用于估计颗粒多孔介质压降相关性方程,模拟孔隙率的变化,而 Comiti & Renaud 方程适用于平行六面体颗粒填充(如木屑)。上述2类模型的研究为更多填料类型的生物反应器模拟提供了理论支撑。

1.2 生物反应器模型新发展

在生物膜动力学模型不断发展的同时,越来越多的新技术被应用于生物反应器的研究当中,例如计算流体动力学模型和人工神经网络模型。随着计算机性能的提高和仿真软件的发展,计算机模型正成为模拟和优化反应器设计的一种经济可行的工程工具。

1.2.1 生物反应器计算流体动力学模型

近年来,不断有学者运用计算流体力学

(computational fluid dynamics, CFD)模型来预测挥发性有机物在生物反应器中的降解过程(表2)。经典生物膜动力学模型在反应器内部的多相流体模拟方面多以假设的形式加以简化。然而,计算流体力学是基于数值分析的方法对反应器进行三维仿真^[47],可以对BTF内的气液流动行为、温度分布、压力分布和物质浓度变化进行模拟和建模,从而模拟杂流

中流体的分布情况、流体随时间的变化,分析反应器内流体的流动方式。CFD模拟一般分为3个步骤:模型建立,网格划分和运行计算。与生物方法类似,最早进行CFD模拟的是水环境污染治理中,污水在生物反应器内的分布和流态,近几年该模型被引入空气污染治理,用于模拟气体在生物反应器内的流动状态^[48]。

表2 生物反应器CFD模型的相关研究

Table 2 Related studies on CFD models for bioreactors

反应器类型	污染物	模型描述	主要结论	文献
生物滤池	苯	基于CFD模拟的生物滤池模型,评估传输现象和动力学行为	即使流速和底物浓度对模型结果影响较大,CFD模型预测误差仍然低于5%	[48]
	苯酚	经典生物膜动力学模型与CFD模型对比	CFD模型预测的偏差最低,低于3.5%,更适于生物反应器处理VOCs气体	[50]
生物滴滤池	H ₂ S	计算断层扫描技术与CFD技术结合	氧气在气-液传质的模拟和传质系数的预测	[52]
	—	计算断层扫描技术	生物膜与填料的可视化	[53]
	甲苯 甲醛	计算断层扫描技术与CFD技术结合	关注混合VOCs向生物膜的扩散和质量传递,细化CFD模型中的生物降解动力学	[54]
生物反应器	H ₂ S	单颗粒模型与CFD模型耦合,单填料颗粒CFD建模	建立相关模型,预测负荷对H ₂ S的去除效果的影响	[55]
生物滤池	己烷	基于生物处理H ₂ S的CFD建模	建立的相关模型可以精确模拟生物反应器内的流场	[56]
生物滴滤池	丁烷	CFD生物滤池模型	获得疏水性VOC的扩散参数、反应器内的色散系数	[57]
生物滴滤池	VOCs	计算断层扫描技术与CFD技术结合	优化填料与生物反应器的配置	[58]
	VOCs	CFD生物滴滤池模型	预测气流分布以及液相不均匀性对VOCs去除的影响	[59]

Rahul团队^[49]较早在此方面开展相关研究,建立了实验室规模的装有堆肥、甘蔗渣和粒状活性炭混合物生物反应器处理含苯废气。考察苯的去除效果的同时,在CFD建模中将CFD模型与物质平衡方程相结合,预测苯沿生物反应器填料层高度的分布及去除率。

物料平衡方程如式(17)所示。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (17)$$

动量方程如式(18)所示。

$$\frac{\partial (\rho u_j)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u_j \vec{V}) = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \nabla \cdot (\mu \nabla \cdot \mu_j) \quad (18)$$

能量方程如式(19)所示。

$$\frac{\partial (\rho C_p \theta)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho C_p \theta \vec{V}) + \nabla \cdot (\sum h_i \vec{J}_i) = -\rho \nabla \cdot \vec{V} + \nabla \cdot (k \nabla \cdot \theta) \quad (19)$$

式中: ρ 为进气苯的密度,kg/m³; \vec{V} 为速度矢量,m/s; u_j 为速度在 j 方向上的分量,m/s; p 为压力,Pa; μ 为流体动力黏度,Pa·s; θ 为温度,K; C_p 为定压比热容,J/(kg·K); h_i 为组分 i 的比焓,J/kg; \vec{J}_i 为组分 i 的扩散通量,kg/(m²·s); k 为热传导系数,W/(m·K)。

最终模拟结果表明,当入口苯负荷<20 g/(m³·h),可以实现苯的完全去除。与实验获得的产率结果相比,苯CFD模型浓度分布曲线的产率预测会产生约5%的误差,CFD模型对苯沿反应器填料层高度的分布预测更加精准。

Prades等^[50]研究团队建立了2种不同模型,包括生物膜动力学模型和基于CFD软件开发的流体力学模型。分别模拟生物反应器的流体动力学行为,评估苯酚去除效果。其中,生物膜动力学模型,研究团队采用了以往报道的生物膜模型^[51]。Prades等在CFD中应用的气相生物反应模型源自于废水处理过程中的生物反应器建模,动力学公式见式(20)。

$$\frac{\partial (\rho \varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \varphi) = \nabla \cdot (\rho D \nabla \cdot \varphi) + S_\varphi \quad (20)$$

式中: U 为流体速度,m/s; ρ 为混合物密度,kg/m³; $\varphi = C_n / \rho$; C_n 为 n 变量的浓度,kg/m³; S_φ 为 n 变量的体积源,kg/(m³·s); D 为 n 变量的运动扩散率,m²/s。

经过比较,基于CFD软件构建的流体力学模型可以更好地描述底物传递的流体动力学效应,模拟生物表面的氧含量及浓度梯度。

考虑液体和气体在填料层流动过程中填料小孔

隙引起的阻力、压差增大等影响^[52],建立了一种估算生物滴滤器气液传质系数的新方法。该方法使用3D计算断层扫描技术,观察填料(如未接种微生物的聚氨酯泡沫)的真实形貌;进而与CFD模型相结合,揭示了在生物反应器中存在毛细管效应的情况下,空气和水流穿过孔隙涉及的复杂过程机制。将NS方程与连续性方程耦合[式(21)]得到每种流体(气、液)的压力和速度场,同时使用两相体积分数的运输方程追踪液-气界面的传质。

$$\rho \left(\frac{\partial U}{\partial t} + U \cdot \nabla U \right) = -\nabla p + \rho g + \mu \nabla^2 U + F_s \quad (21)$$

式中: g 为重力加速度; F_s 为表面张力,N/m。

在实际模型模拟中^[52],采用3D计算断层扫描描述反应器中填料的颗粒分布,之后对生物反应器进行3D重建,采用CFD模型模拟甲苯、甲醛和BaP在重建的生物反应器中的去除效果,并预测填料层的三维多孔几何形状对气相中污染物传质的影响。对比传统的生物膜扩散模型发现,尽管新建立的CFD模型不能精确模拟污染物在生物膜中的传质和降解过程,但是该方法可以从流体力学的角度描述填料孔隙对气相中污染物传质的影响。Roscoat等^[53]则采用显微断层扫描,观察生物反应器中的生物膜结构,并建立了多孔介质生物膜的3D模型,为生物膜及填料介质的深入研究提供了更可靠的方法。近年来,在利用CFD模型模拟生物膜动力学方

面,多位研究人员进行了系列探索性的研究,建立并利用CFD模型描述真菌滴滤器去除甲苯的动态过程^[54]。该模型可以多方面描述甲苯在反应系统中的对流、吸收、扩散和生物降解过程。

作为废气生物处理动力学领域中新引进的研究工具,尽管CFD较少被应用于实际工程中,但已有研究已经证明了该技术的可行性。CFD技术的引入不仅提高了研究结果的精度,还为生物反应器的可视化提供了更直观的方法,使生物反应器内部的微观状态能够以模拟的方式呈现,引导反应器模型的研究从经典的宏观状态转向了微观状态。

1.2.2 人工神经网络模型

生物反应器模型的建立方法包括两类:一类为根据过程的机理建立模型,例如生物膜扩散模型、CFD模型。VOCs的生物降解涉及一系列物理、化学、生物过程,因此,在建模的过程中需要预先了解反应机理、敏感参数等一系列动力学过程。另一类是通过大量数据采集,以统计学的方法建模,如人工神经网络模型(ANN模型)^[60]。

ANN模型侧重于模拟和预测,仅依赖试验数据的输入和输出,基于以有数据以及反应过程的影响因素等就能够建立模型^[61]。近年来,由于计算机技术的发展和进步,为模型的建立提供高效的平台,使该方法得到广泛的研究和应用,部分研究实例见表3。

表3 生物反应器ANN模型的相关研究

Table 3 Related studies on ANN models for bioreactors

处理物质	输入变量	输出变量	主要结论	拓扑结构	R ²	文献
苯乙烯	气体流速、入口浓度	去除率	ANN模型预测结果更精确,流量是关键因素	2-4-1	0.98	[64]
			低入口浓度+高流速可将苯乙烯去除率提高至96%	2-5-1	0.96	[65]
			双液相生物反应器抗冲击负荷能力高于单液相反应器	2-6-1	0.98	[66]
三氯乙烯	气体流速、入口浓度、运行天数	去除率	ANN模型预测生物滤池的去除率达到89%,预测数据精准	3-25-1	0.99	[67]
三氯乙烯	入口浓度、EBRT	去除率	入口浓度显著影响气升式生物反应器的去除能力	3-12-1	0.99	[68]
			有机相的添加可显著提高生物反应器去除疏水性VOC的性能	3-15-1	0.98	[69]
甲苯	入口浓度、EBRT	去除率	入口浓度及有机相的含量与反应器的性能显著相关	2-8-1	0.98	[70]
甲醇、 α -萘烯、H ₂ S	入口浓度	去除率	有机相促进了疏水性VOCs的传质	3-9-3	0.99	[71]
甲醇、 α -萘烯、H ₂ S	入口浓度、单位流量、运行时间	去除率	处理含多种VOCs的混合废气时,预测每种物质对总去除率的影响	5-8-3	0.98	[72]

ANN由一组简单、高度互连的处理单元组成,通常称为神经元或节点,负责执行规定的基本计算。这些神经元排列在ANN架构的输入层、隐藏层和输出层中。输入层的神经元代表影响预测变量的一组

参数(及影响因素),输出层对应于ANN的输出。隐藏层中神经元的数量(N_H)不确定,随输入与输出的关系而变化。开发最佳ANN架构的过程需涉及隐藏层中的 N_H 、学习速率(η)、纪元规模、动量(μ)、处理元

激活函数、训练计数(Tc)和训练算法。关于生物法去除 VOCs 及恶臭物质的 ANN 模型,通常选取输入层、输出层以及一层隐藏层的 3 层神经网络架构建模。隐藏层中神经元的数量根据式(22)Hecht-Nielsen 准则^[62]确定。

$$N_H \leq 2N_I + 1 \quad (22)$$

式中: N_I 为输入层的神经元数量; N_H 为隐藏层神经元数量。

用激活函数 $f(x)$ 对局部场 x 进行非线性映射,从而生成神经元的输出。对于复杂的生物系统,神经元中最常用的激活函数是逻辑 S 型函数,见式(23)^[63]。

$$f_{(x)} = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (23)$$

除逻辑 S 型函数外,也可以使用双曲正切函数,见式(24)。

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (24)$$

由 Rummelhart 等^[64]开发的标准反向传播神经网络(BPNN),是网络训练算法、修改互连神经元之间的权重校正中最为常用方法之一,当训练向量样本呈现给网络时,全局误差函数(E)的计算公式见式(25)。

$$E = \frac{1}{2} \sum (O_d - O_p)^2 \quad (25)$$

式中: E 为全局误差函数; O_d 为所需的输出; O_p 为网络预测的输出。

西班牙拉科鲁尼亚大学^[64]利用实验室试验和 ANN 模型模拟对比的方法,验证了 ANN 模型预测苯乙烯的生物转化效果,以进口浓度和单位流量为输入变量时,预测的精度能够达到 95%。Rene 等^[65]采用该方法对生物滤池(BF)、连续搅拌罐生物反应器(CSTB)和整体式生物反应器(MB)3 种生物反应器建模,以进口浓度、进口负荷、停留时间为条件预测 3 种生物反应器去除苯乙烯的运行效果。经过优化建立的网络拓扑为 3-5-1(BF)、2-5-1(CSTB)和 3-4-1(MB),模型拟合度较高($R^2 > 0.92$),同时反应器对苯乙烯去除率 $> 90\%$ 。双液相反应器去除苯乙烯的 ANN 建模的研究结果显示,与单液相 CSTB 相比,双液相 CSTB 的性能提高了 3.1 倍^[66]。

应用人工神经网络(ANN)还可以预测堆肥生物反应器对三氯乙烯(TCE)生物转化效能^[67]。基于 Levenberg-Marquardt 算法建立了 ANN 模型:入口浓

度,气体流速和运行天数为预测出口浓度的性能参数,使用梯度下降的反向传播网络,校正互连神经元之间的权重,发现描述生物反应器性能的最佳拓扑结构为 3:25:1,决定系数 $R^2 > 0.99$ 。Baskaran 等^[68,69]采用同样的方法对生物滴滤器、两相生物反应器的 ANN 模型研究,优化后的生物拓扑结构为生物滴滤器 3:12:1、两相生物反应器 3:15:1,研究发现了两相 CSTB 系统在高负荷率 TCE 降解的潜力。ANN 被证明是预测生物反应器 TCE 降解性能的可靠工具,为生物反应器结构的优化和稳定性提供依据。

ANN 模型也被应用于双液相反应器模拟气态甲苯的生物转化效率^[70],发现与硅油体积分数相比,液相进口负荷对甲苯去除率的影响更大。同时,ANN 结果也证实,在单液相的反应器中甲苯的去除受到的是传质限制,在双液相反应器受到的则是动力学限制。对于含有甲醇、 α -萜烯和 H_2S 混合废气的生物转化,ANN 模型揭示了去除过程中,各类气态物质之间协同与抑制的关系,为多种污染物的协同处理提供了依据^[71,72]。表 3 总结了近年来生物反应器去除 VOCs 污染物相关的人工神经网络模型研究。

ANN 模型结合 CFD 模型可以显著减少计算耗时、简化复杂 CFD 模拟、最大限度地降低外部干扰带来的误差^[67],其集成了神经网络和模糊逻辑框架的 ANFIS 模型,从 CFD 数据库中学习数据,能够预测反应器的流动模式、气体量和湍流动能。

2 结论与展望

本文介绍并讨论了当前生物法处理 VOCs 污染气体的相关模型的主要研究成果,包括传统的生物膜动力学模型、CFD 模型以及人工神经网络模型在生物滤池以及生物滴滤器中的应用。建模是一种有效的工业及科研工具,在提高工艺以及工业应用方面具有科学意义和实用价值。未来生物模型的研究与开发可以从以下方面进行:

1)近年来,反应器内的流体动力学、传质过程和生物降解机制的研究受到越来越多的关注。传统的生物膜模型在生物降解过程具有理想的模拟效果,同时 CFD 流体模型具有模拟反应器中流体及传质效果,以及填料表面的结构的能力,将二者有机结合,可以发挥各自优势。有必要在此方面开展深入的研究,以提高生物反应器去除 VOCs 的性能。

2)多数人工神经网络模型是在特定条件下建立的,且模型复杂、计算量庞大,未来应更多关注提高

该模型与CFD模型的结合方面,以提高其易操作性。

3) 现有研究多为在实验室建立的单一VOCs处理的生物反应器模型,而在实际处理过程中,废气成分复杂多样,需要建立可处理复杂成分的生物反应器模型,并且未来模型的研究重点应放在实际工程应用方面,使其更具有实用价值。

4) 由于污染物组分、浓度以及气体流速在实际工程场景中面临动态变化,模型的研究也需要相应调整。无论是传统的生物膜动力学模型,还是CFD模型、ANN模型,目前都缺乏通用性。未来应更多关注提高模型的普适性。

参考文献

- [1] LIU Y, DENG J, XIE S, et al. Catalytic removal of volatile organic compounds using ordered porous transition metal oxide and supported noble metal catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8): 1193-1205.
- [2] WANG S, ZHANG J, ZHANG Y, et al. Review on source profiles of volatile organic compounds (VOCs) in typical industries in China [J]. *Atmosphere*, 2023, 14(5): 878.
- [3] 杨凯雄,李琳,刘俊新. 挥发性有机污染物及恶臭生物处理技术综述[J]. *环境工程*, 2016, 34(3): 107-111, 179.
YANG K X, LI L, LIU J X. Review on biological treatment of volatile organic pollutants and odors [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(3): 107-111, 179.
- [4] 张嘉妮,肖海麟,刘鹏,等. 挥发性有机物治理技术评估与展望 [J]. *环境工程*, 2023, 41(9): 54-60.
ZHANG J N, XIAO H L, LIU P, et al. Evaluation and prospect of volatile organic compounds treatment technology [J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(9): 54-60.
- [5] ZHU G, LIU J. Investigation of factors on a fungal biofilter to treat waste gas with ethyl mercaptan [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(6): 898-900.
- [6] 李琳,刘俊新. 挥发性有机污染物与恶臭的生物处理技术及其工艺选择[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001(5): 41-47.
LI L, LIU J X. Biological treatment of volatile organic pollutants and odor [J]. *Environmental Pollution Treatment Technology and Equipment*, 2001(5): 41-47.
- [7] YANG K, LI L, WANG Y, et al. Effects of substrate fluctuation on the performance, microbial community and metabolic function of a biofilter for gaseous dichloromethane treatment [J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126185.
- [8] SUN Y, XUE S, LI L, et al. Sulfur dioxide and o-xylene co-treatment in biofilter: performance, bacterial populations and bioaerosols emissions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 69: 41-51.
- [9] 李琳,刘俊新. 真菌降解挥发性有机污染物的特性与影响因素 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003(3): 1-5.
LI L, LIU J X. Characteristics and influencing factors of fungal degradation of volatile organic pollutants [J]. *Environmental Pollution Treatment Technology and Equipment*, 2003(3): 1-5.
- [10] LI L, LIU J X. Removal of xylene from off-gas using a bioreactor containing bacteria and fungi [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, 58(2): 60-64.
- [11] ZHANG J, LI L, LIU J, et al. Temporal variation of microbial population in acclimation and start-up period of a thermophilic desulfurization biofilter [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 109: 157-164.
- [12] XUE S, CHEN W, DENG M, et al. Effects of moisture content on the performance of a two-stage thermophilic biofilter and choice of irrigation rate [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 164-173.
- [13] YANG K, LI L, DING W, et al. A full-scale thermophilic biofilter in the treatment of sludge drying exhaust: performance, microbial characteristics and bioaerosol emission [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(8): 2216-2225.
- [14] 陈文和,邓明佳,罗辉,等. 高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究[J]. *环境科学*, 2016(1): 377-383.
CHEN W H, DENG M J, LUO H, et al. Study on treatment of sludge drying exhaust gas by high temperature biofilter [J]. *Environmental Science*, 2016(1): 377-383.
- [15] KRAAKMAN N J R, ROCHA-RIOS J, van LOOSDRECHT M C M. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 91: 873-886.
- [16] RENE E R, ŠPAČKOVÁ R, VEIGA M C, et al. Biofiltration of mixtures of gas-phase styrene and acetone with the fungus *Sporothrix variegatus* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 204-214.
- [17] DEVINNY J S, RAMESH J. A phenomenological review of biofilter models [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 113(2/3): 187-196.
- [18] OTTENGRAF S P P, van Den OEVER A H C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1983, 25(12): 3089-3102.
- [19] HODGE D S, DEVINNY J S. Modeling removal of air contaminants by biofiltration [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1995, 121(1): 21-32.
- [20] AMANULLAH M, FAROOQ S, VISWANATHAN S. Modeling and simulation of a biofilter [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(7): 2765-2774.
- [21] GAŚCZCZAK A, BARTELMUS G, BURGHARDT A, et al. Experiments and modelling of a biotrickling filter (BTF) for removal of styrene from airstreams [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(9): 2659-2670.
- [22] SAN-VALERO P, DORADO A D, MARTÍNEZ-SORIA V, et al. Biotrickling filter modeling for styrene abatement. Part 1: model development, calibration and validation on an industrial

- scale[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 1066–1074.
- [23] ESHRAGHI M, PARNIAN P, ZAMIR S M, et al. Biofiltration of n-butanol vapor at different operating temperatures: experimental study and mathematical modeling [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119: 361–367.
- [24] ANDREASEN R R, LIU D, RAVN S, et al. Air–water mass transfer of sparingly soluble odorous compounds in granular biofilter media [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 431–440.
- [25] FAN L S, LEYVA RAMOS R, WISECARVER K D, et al. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1990, 35(3): 279–286.
- [26] GAŚCZCZAK A, BARTELMUS G, ROTKEGEL A. Modeling of the volatile organic compounds biodegradation process in the trickle-bed bioreactor: analysis of the model parametric sensitivity [J]. *AIChE Journal*, 2021, 67(5): e17180.
- [27] STEWART P S. A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1998, 59(3): 261–272.
- [28] GAŚCZCZAK A, BARTELMUS G, BURGHARDT A, et al. Experiments and modelling of a biotrickling filter (BTF) for removal of styrene from airstreams [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(9): 2659–2670.
- [29] SIVASANKARI M, RAJENDRAN L. Analytical expressions of concentration of VOC and oxygen in steady-state in biofiltration model [J]. *Applied Mathematics*, 2013(2): 314–325.
- [30] ZAROOK S M, SHAIKH A A, ANSAR Z. Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(5): 759–773.
- [31] NGUYEN H D, SATO C, WU J, et al. Modeling biofiltration of gas streams containing TEX components [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(6): 615–621.
- [32] ZARE H, NAJAFPOUR G, RAHIMNEJAD M, et al. Biofiltration of ethyl acetate by *Pseudomonas putida* immobilized on walnut shell [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 419–423.
- [33] OKKERSE W J H, OTTENGRAF S P P, OSINGA-KUIPERS B, et al. Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment. Evaluation of a dynamic model using dichloromethane as a model pollutant [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, 63(4): 418–430.
- [34] MANNUCCI A, MUNZ G, MORI G, et al. Biomass accumulation modelling in a highly loaded biotrickling filter for hydrogen sulphide removal [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(6): 712–717.
- [35] DUMONT E, WOUDBERG S, Van JAARSVELD J. Assessment of porosity and biofilm thickness in packed beds using porous media models [J]. *Powder Technology*, 2016, 303: 76–89.
- [36] FERDOWSI M, RAMIREZ A A, JONES J P, et al. Elimination of mass transfer and kinetic limited organic pollutants in biofilters: a review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119: 336–348.
- [37] NIKIEMA J, BIBEAU L, LAVOIE J, et al. Biofiltration of methane: an experimental study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 113(2/3): 111–117.
- [38] ESTRADA J M, LEBRERO R, QUIJANO G, et al. Methane abatement in a gas–recycling biotrickling filter: Evaluating innovative operational strategies to overcome mass transfer limitations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 385–393.
- [39] MONTES M, VEIGA M C, KENNES C. Influence of polymeric materials on the performance of a mesophilic biotrickling filter treating an α -pinene contaminated gas stream [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(4): 658–668.
- [40] NIELSEN D R, DAUGULIS A J, MCLELLAN P J. Transient performance of a two-phase partitioning bioscrubber treating a benzene-contaminated gas stream [J]. *Environmental science & technology*, 2005, 39(22): 8971–8977.
- [41] RAMIREZ A A, JONES J P, HEITZ M. Control of methanol vapours in a biotrickling filter: performance analysis and experimental determination of partition coefficient [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(4): 1573–1581.
- [42] MOROTTI K, RAMIREZ A A, JONES J P, et al. Analysis and comparison of biotreatment of air polluted with ethanol using biofiltration and biotrickling filtration [J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(16): 1967–1973.
- [43] AVALOS RAMIREZ A, JONES J P, HEITZ M. Biotrickling filtration of air contaminated with ethanol [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, 82(2): 149–157.
- [44] LÓPEZ M E, BOGER Z, RENE E R, et al. Transient-state studies and neural modeling of the removal of a gas-phase pollutant mixture in a biotrickling filter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 269: 45–55.
- [45] YE G, SUN Y, ZHOU X, et al. Method for generating pore networks in porous particles of arbitrary shape, and its application to catalytic hydrogenation of benzene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 329: 56–65.
- [46] 胡俊, 郑江玲, 吴越新, 等. 生物滴滤塔降解甲苯废气长期运行生物膜相特性研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 2979–2986.
- HU J, ZHENG J L, WU Y X, et al. Study on biofilm phase characteristics of toluene waste gas degraded by biodrip filter [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9): 2979–2986.
- [47] MORENO-CASAS P A, SCOTT F, DELPIANO J, et al. Computational tomography and CFD simulation of a biofilter treating a toluene, formaldehyde and benzo [α] pyrene vapor mixture [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124924.
- [48] MATHUR A K, BALA S, MAJUMDER C. Modelling and computational fluid dynamic behaviour of a biofilter treating benzene [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 125: 200–207.

- [49] DORADO A D, BAQUERIZO G, MAESTRE J P, et al. Modeling of a bacterial and fungal biofilter applied to toluene abatement: kinetic parameters estimation and model validation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1/2/3): 52–61.
- [50] PRADES L, DORADO A D, CLIMENT J, et al. CFD modeling of a fixed-bed biofilm reactor coupling hydrodynamics and biokinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 680–692.
- [51] KIM S, DESHUSSES M A. Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S [J]. *Environ Prog*, 2003. DOI:10.1002/ep.670220214.
- [52] MORENO-CASAS P A, SCOTT F, DELPIANO J, et al. Mechanistic description of convective gas-liquid mass transfer in biotrickling filters using CFD modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(1): 419–426.
- [53] ROLLAND du ROSCOAT S, IVANKOVIC T, LENOIR N, et al. First visualisation of bacterial biofilms in 3D porous media with neutron microtomography without contrast agent [J]. *Journal of Microscopy*, 2022, 285(1): 20–28.
- [54] MORENO-CASAS P A, SCOTT F, DELPIANO J, et al. Computational tomography and CFD simulation of a biofilter treating a toluene, formaldehyde and benzo [α] pyrene vapor mixture [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124924.
- [55] XIE L, ZHU J, RAMIREZ M, et al. CFD-single particle modeling and simulation of the removal of H₂S in a packed-bed bioreactor [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105692.
- [56] CHEN Y Q, XIE L, CAI W F, et al. Pilot-scale study using biotrickling filter to remove H₂S from sewage lift station: experiment and CFD simulation [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 144: 177–184.
- [57] SPIGNO G, DE FAVERI D M. Modeling of a vapor-phase fungi bioreactor for the abatement of hexane: Fluid dynamics and kinetic aspects [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 89(3): 319–328.
- [58] CARREÑO-LÓPEZ F, MORENO-CASAS P A, SCOTT F, et al. A convenient method to validate the gas flow of a CFD-CT simulation applied on a packed bed used in gas biofiltration through residence time distributions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138795.
- [59] LIU Z, DONG D, XI J. Development of a CFD model indicating the quantitative relationship among reactor dimension, bed flow unevenness, and performance for VOCs biofilters [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2023, 73(11): 865–876.
- [60] GÜÇLÜ D, DURSUN S. Amelioration of carbon removal prediction for an activated sludge process using an artificial neural network (ANN) [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2008, 36(9): 781–787.
- [61] HAIDER M A, PAKSHIRAJAN K, SINGH A, et al. Artificial neural network-genetic algorithm approach to optimize media constituents for enhancing lipase production by a soil microorganism [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2008, 144: 225–235.
- [62] KŮRKOVÁ V. Kolmogorov's theorem and multilayer neural networks [J]. *Neural Networks*, 1992, 5(3): 501–506.
- [63] RUMELHART D E, HINTON G E, WILLIAMS R J. Learning representations by back-propagating errors [J]. *Nature*, 1986, 323(6088): 533–536.
- [64] RENE E R, VEIGA M C, KENNES C. Experimental and neural model analysis of styrene removal from polluted air in a biofilter [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(7): 941–948.
- [65] RENE E R, LÓPEZ M E, VEIGA M C, et al. Neural network models for biological waste-gas treatment systems [J]. *New Biotechnology*, 2011, 29(1): 56–73.
- [66] RENE E R, VEIGA M C, KENNES C. Performance evaluation and neural modeling of gas-phase styrene removal in one-and two-liquid phase suspended-growth bioreactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(10): 6485–6495.
- [67] BASKARAN D, RAJAMANICKAM R, PAKSHIRAJAN K. Experimental studies and neural network modeling of the removal of trichloroethylene vapor in a biofilter [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 109385.
- [68] BASKARAN D, SINHARROY A, PAKSHIRAJAN K, et al. Gas-phase trichloroethylene removal by *Rhodococcus opacus* using an airlift bioreactor and its modeling by artificial neural network [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125806.
- [69] BASKARAN D, SINHARROY A, PAUL T, et al. Performance evaluation and neural network modeling of trichloroethylene removal using a continuously operated two-phase partitioning bioreactor [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 17: 100568.
- [70] BOOJARI M A, ZAMIR S M, RENE E R, et al. Performance assessment of gas-phase toluene removal in one-and two-liquid phase biotrickling filters using artificial neural networks [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 388–394.
- [71] SAKHAEI A, ZAMIR S M, RENE E R, et al. Neural network-based performance assessment of one-and two-liquid phase biotrickling filters for the removal of a waste-gas mixture containing methanol, α -pinene, and hydrogen sulfide [J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 116978.
- [72] MOSAVI A, SHAMSHIRBAND S, SALWAN A, et al. Prediction of multi-inputs bubble column reactor using a novel hybrid model of computational fluid dynamics and machine learning [J]. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 2019, 13(1): 482–492.