

棕纤维复合生物填料床净化三甲胺和臭气的研究

陶 佳,朱润晔,王家德*,陈建孟 (浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310032)

摘要:在某鱼粉厂建立了三甲胺(TMA)、臭气生物过滤床工程装置.该系统采用了棕纤维复合生物填料,在温度为 25~35℃、空床停留时间(EBRT)20.0s、TMA 进气浓度为 536~895mg/m³、臭气浓度为 9724~13431 倍时,系统对 TMA、臭气的平均去除率分别达 91.98%、98.70%.EBRT 和进气浓度对净化效率影响明显,进气 TMA 浓度 1500~1600mg/m³时,EBRT 从 22.5s 增加至 60.0s,TMA 去除率从 64.67%提高到 84.38%.同时,系统对 TMA 降解中间产物 NH₃ 也表现出良好的去除效果.

关键词:棕纤维复合填料;生物过滤;三甲胺(TMA);臭气;氨

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2008)02-0111-05

Full-scale test on the treatment of trimethylamine by biofilter packed with palm fibre combined media. TAO Jia, ZHU Run-ye, WANG Jia-de*, CHEN Jian-meng (College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China). *China Environmental Science*, 2008,28(2): 111~115

Abstract: A full-scale biofilter was installed at a fish-meal manufacturing factory to degrade high concentration trimethylamine contaminated waste gas. Palm fibre combined media was packed in the biofilter. The average removal efficiency of TMA, odor was 91.98% and 98.70% at the temperature of 25~35℃, the empty bed residence time (EBRT) of 20.0s for the TMA inlet concentration of 536~895 mg/m³ and the odor inlet concentration of 9724~13431 times. The influences of EBRT and inlet concentration on the removal efficiency of trimethylamine were investigated and discussed. When trimethylamine concentration was 1500~1600 mg/m³, EBRT increased from 22.5s to 60.0s, trimethylamine removal efficiency enhanced from 64.67% to 84.38%. Additionally, the intermediate NH₃ was also removed in this system during trimethylamine degradation.

Key words: palm fibre combined media; biofiltration; trimethylamine (TMA); odor; ammonia

三甲胺(TMA)是具有氨和鱼腥味的恶臭气体,多产生于鱼粉加工厂^[1-3]、污水处理站、垃圾填埋场和猪粪场^[4-7].据文献报道,TMA 会抑制有机高分子(如 DNA、RNA 和蛋白质等)的合成,并对动物胚胎有致畸作用^[8].因此,TMA 废气是具有潜在毒性、危害公众健康的有机污染气体.

相对于其他废气处理方法(如吸附、吸收和焚烧等),生物法净化有机废气具有成本低、效率高、不易产生二次污染等优点^[9].TMA 可被生物降解, Kim 等^[2]从活性污泥中筛选分离得到一株 TMA 降解菌,并从好氧、厌氧降解试验角度阐述了 TMA 的降解途径.Ding 等^[10]采用堆肥和污泥生物填料塔去除 TMA 废气,废气量为 0.48m³/h, TMA 进气浓度为 19.2~57.2 mg/m³,运行 67d 去除率 90%以上,堆肥填料效果优于污泥.Chang 等^[7]采用微生物包埋法的生物过滤床处理 TMA 废气,

废气量为 0.078~1.212m³/h,当 TMA 进气浓度为 95.5 mg/m³时,去除率最高可达 99%.

本试验采用棕纤维复合生物过滤床净化 TMA 的工艺,在浙东某鱼粉加工企业进行工程装置实施,并对实际运行工况及去除 TMA 的效果进行考察和研究.

1 材料与方法

1.1 处理装置

鱼粉加工厂排放的废气温度为 90~100℃,主要污染因子为 TMA、NH₃,浓度分别为 536~895,18~35mg/m³;还有极少量的 H₂S.水冷却降温—生物过滤系统的工艺流程见图 1.

收稿日期:2007-05-23

基金项目:浙江省重大科技攻关项目(2003C13004)

* 责任作者,教授, jdwang@zjut.edu.cn

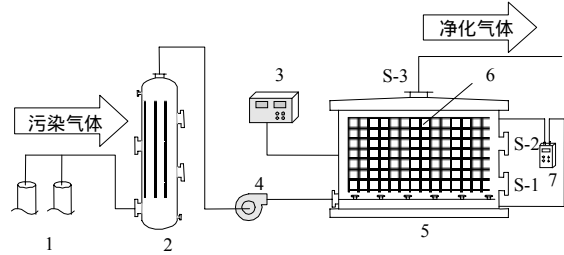


图 1 生物过滤系统流程示意
Fig.1 Scheme of biofilter system

1.集气罩 2.冷却塔 3.PLC 控制系统 4.风机 5.生物过滤塔
6.复合填料 7.压降仪

系统由废气收集、降温、风机及生物过滤床等单元组成.考虑到废气温度高且含腐蚀性成分,降温单元之前的废气收集、管道及列管式冷却器采用不锈钢材料,风机采用全玻璃钢材料,生物过滤床内壁玻璃钢(FRP)防腐处理,以满足工程要求.生物填料床为 6.0m×2.5m×2.5m,内部容积为 37.50m³.上设长方形入孔,用于填料安装和观察.

列管冷却器为间接降温,将废气从 100 降至 35 以下、满足生物处理工艺需求.高温冷却水经冷却塔散热后循环使用.各操作单元均设计了温度在线监测系统.

填料采用自主开发的棕纤维复合填料^[11],以棕纤维、碎木片、泥炭等组成.填料有效体积为 33.50 m³,空床停留时间(EBRT)大于 20.0 s.

1.2 工艺运行

系统接种采用自行研制的 TMA 降解菌剂(液体),该菌剂系复合型生物制品,以短杆菌为优势菌种.接种前,采用扩增培养罐对菌剂进行扩大培养,达到所需的菌体浓度后,经泵接入棕纤维复合填料床,启动系统.

系统处理废气量范围为 3000~6000m³/h,生物过滤床停留时间 20~60s,鱼料蒸干釜排放的废气经气体收集管道进入列管冷却器,降温至 35 以下进入生物过滤床,污染物在以短杆菌为优势菌的 TMA 降解菌复合菌群作用下,氧化为甲醛、氨等,进一步降解为 CO₂、H₂O、N₂ 等,净化后的废气由排气筒达标排放.

1.3 分析方法

TMA 采用 GC-14B 型气相色谱仪(岛津)分析,

检测器为 FID,色谱柱、进样口、检测器的温度分别为 100,180,200 ,N₂ 作为载气,进样量为 1mL.

气相 NH₃ 采用次氯酸钠-水杨酸分光光度法^[12]测定.

臭气浓度采用三点比较式臭袋法^[12]测定,委托地方环境监测站完成.

2 结果与讨论

2.1 填料特性评价

复合填料基本性质见表 1.

表 1 原料和复合填料基本性质
Table 1 Character of combined packing and raw materials

特性参数	泥炭 ^[13-14]	碎木片	复合填料
堆积密度(kg/m ³)	200~350	150~180	100~150
比表面积(m ² /g)	0.21~0.25	0.05~0.10	0.24~0.32
孔隙率(%)	45~60	50~60	60~85
持水性(%)	200~220	-	160~180
成分(%)	C(31.62 ± 5.62)	-	C(47.50 ± 1.60)
	H(3.38 ± 0.59)	-	H(4.20 ± 0.05)
	N(1.17 ± 0.13)	-	N(0.78 ± 0.05)
	S(0.10 ± 0.01)	-	S(0.05 ± 0.02)
	P(0.05)	-	P(0.17 ± 0.03)

注:“-”为未测定

棕纤维和碎木片木质素含量高且不易腐烂,具有一定的弹性结构;泥炭富含有机质和腐植酸,使填料能长时间地保持适宜湿度和营养,满足微生物生长所需的有机成分^[15-16].与传统的泥炭和碎木片填料相比,棕纤维复合填料堆积密度小、孔隙率高、比表面积大(达 48000m²/m³),持水特性好,寿命长,耐压实,富含微生物所需养分且比例合理.填料层压降与截面气速关系^[17]研究发现,泥炭、碎木片和棕纤维复合填料三者阻力降系数(ζ)分别为 1123862、307472 和 166695,棕纤维复合填料适合于生物过滤床填料使用.

2.2 系统启动

系统启动风量由 3000m³/h 逐渐上升到 6000m³/h,进气浓度为 523~893 mg/m³,平均为 673mg/m³.由图 2 可见,启动当天 TMA 去除率为

18.93%,第 2、3d 分别为 35.82%、41.28%,第 9d 去除率维持在 80%以上。

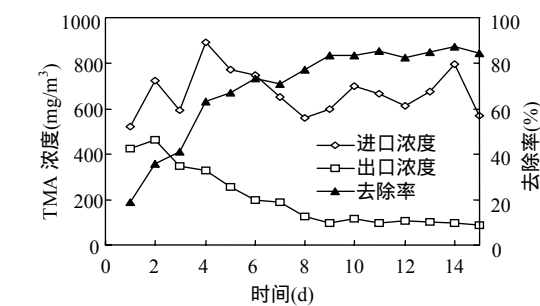


图 2 系统启动阶段对 TMA 去除率
Fig.2 Removal efficiency of TMA in start-up phase

2.3 TMA 去除

系统稳定运行 12 个月,选取具有代表性的 5 月份连续 25d 废气中 TMA 监测数据,评价生物过滤对 TMA 去除情况,如图 3 所示.TMA 监测频次为 2 次/d.废气 TMA 进口浓度范围为 536~895 mg/m³,平均为 723mg/m³, EBRT 为 20.0s;生物过滤床出口 TMA 浓度范围为 35.0~81.2mg/m³,平均为 57.9 mg/m³;去除效率为 90.10%~94.79%,平均为 91.98%。

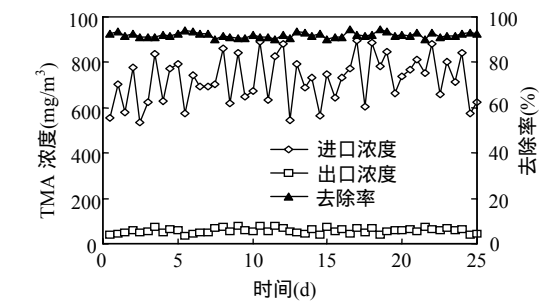


图 3 稳定运行阶段系统对 TMA 去除率
Fig.3 Removal efficiency of TMA in biofilter system

Kim 等^[2]认为在好氧条件下,TMA 在 TMA 单加氧酶和辅酶 NADPH 作用下经三甲胺氮氧化物被降解生成二甲胺,二甲胺在二甲胺单加氧酶和辅酶 NADPH 作用下生成甲胺,甲胺进一步被氧化生成甲醛和氨,甲醛在生物作用下最终被降解为 CO₂ 和 H₂O.由于 TMA 和 NH₃ 溶于水,生

成 OH⁻;而 CO₂ 溶于水产生 H⁺,中和了 OH⁻,维持了填料层的中性环境.本系统在运行过程中发现填料层 pH 值基本维持中性,TMA 的去除率始终维持 90%以上.Chang 等^[7]研究认为生物过滤去除 TMA 的最佳 pH 范围为 6.0~8.0,本系统生物过滤床层正好处于这个最佳范围并满足了 TMA 降解的要求,因此能表现出较好的 TMA 去除效果。

2.4 臭气去除

废气成分除 TMA 和 NH₃ 外,还存在一些其它污染物如硫化氢等,因此,考察臭气这一综合指标是非常必要的,况且《恶臭污染物排放标准》^[18]也有恶臭这个指标.臭气浓度监测采用国家规定的三点式比较式臭袋法 (GB/T 14675-93)^[19],考虑到工作量大,故同期臭气数据相对减少,结果如图 4 所示.由图 4 可见,进气臭气浓度为 9724~13431 倍,平均为 11557 倍;出气臭气浓度为 68~298 倍,平均为 148 倍,系统对臭气浓度的去除率为 97.41%~99.46%,平均为 98.70%,进气臭气浓度波动较大,而系统对 TMA 的去除率比较稳定,波动很小,显示出良好的耐负荷冲击性。

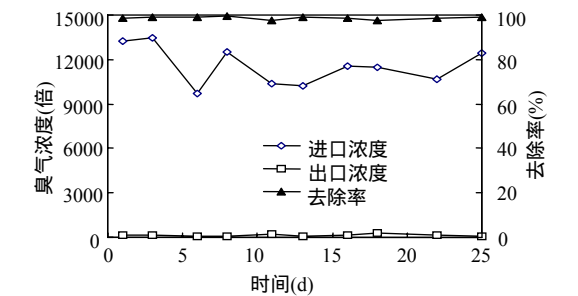


图 4 稳定运行阶段系统对臭气的去除率
Fig.4 Removal efficiency of odor in biofilter system

2.5 进气浓度和 EBRT 波动

由图 5 可见,随着进气浓度增加,生物过滤床 TMA 净化效率呈下降趋势.当进气浓度小于 1000mg/m³时,去除率始终处于 90%以上;当进气浓度大于 1200mg/m³时,去除率下降明显,尤其当 EBRT 为 22.5s 时,TMA 去除率随着浓度的增加变化剧烈,进气浓度上升到 1500mg/m³时,去除率仅为 64.67%。

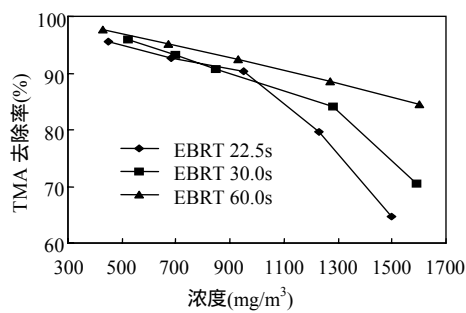


图5 不同EBRT条件下TMA进气浓度对去除率的影响
Fig.5 Effect of influent concentration to removal efficiency in different EBRT

通过改变 EBRT 考察系统对目标污染物的去除效果,可以确定现场反应器的体积以及所需的填料体积.EBRT 的增加可以减缓进气浓度对去除率的影响,当进气浓度较高时,可以通过增加 EBRT 来提高对 TMA 的去除率,但去除负荷必将受到影响.由图 6 可见,当 EBRT 为 60.0s、进气浓度为 1600mg/m³ 时,去除率虽然仍可达到 84.38%,而此时去除负荷仅为 81.0g/(m³·h);而当 EBRT 为 22.5s、进气浓度为 1500mg/m³ 时,去除率仅为 64.67%,去除负荷则达 155.2g/(m³·h).对于本系统废气的实际情况,恶臭气体中的 TMA 浓度 <1000mg/m³, >1200mg/m³ 的情况发生频率较小,EBRT 为 22.5s 已经能满足 TMA 的去除.

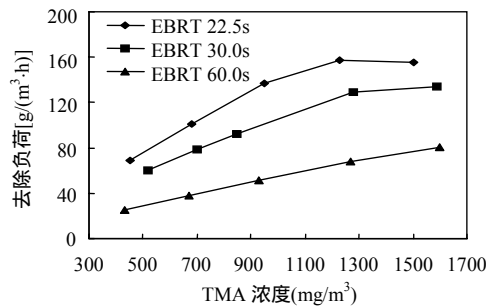


图6 EBRT 对去除负荷的影响
Fig.6 Effect of EBRT to elimination capacity

2.6 NH₃ 去除

NH₃ 是 TMA 生物降解过程中的主要中间产物,最终以有机氮、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 形式存在^[20].

生物过滤床内的 NH₃ 主要是在 TMA 大量降解后产生的,由此 NH₃ 的降解主要发生在 TMA 降解之后.NH₃ 可以作为微生物代谢过程的营养成分,从而通过微生物的作用转化为硝态氮.NH₃ 的进气浓度为 18~35mg/m³.采样口 S-1、S-2 距离生物过滤床底 0.8m、1.6m.由图 7 可见,采样口 S-1 检测到有较高浓度的 NH₃ 产生,说明大量 TMA 主要在填料层下段即被降解.随即产生的 NH₃ 在通过填料层时被附着在填料上的、对 NH₃ 具有降解能力的微生物净化.采样口 S-1 的 NH₃ 浓度为 118~186mg/m³,平均为 153mg/m³;采样口 S-2 的 NH₃ 浓度为 70.1~105mg/m³,平均为 89.8mg/m³;废气出口 S-3 的 NH₃ 浓度为 3.2~6.0mg/m³,平均为 4.5 mg/m³; NH₃ 的平均总去除率达到 97.00%,其中近 90%NH₃ 的去除集中在生物过滤床中上层.

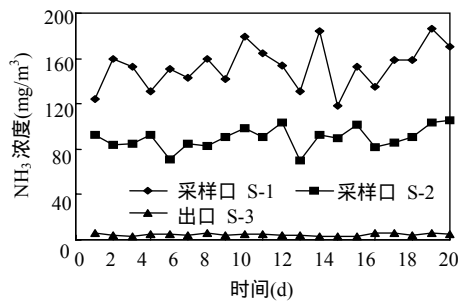


图7 NH₃ 在不同填料高度的排放浓度
Fig.7 Outlet concentration of NH₃ in different height

3 结论

- 3.1 采用棕纤维复合填料,系统稳定时间短,在温度为 25~35℃、TMA 平均进气浓度为 673mg/m³ 条件下,9d 即进入稳定运行状态.
- 3.2 在 EBRT20.0s 条件下,进气 TMA 浓度为 536~895mg/m³(平均为 723mg/m³)、臭气浓度为 9724~13431 倍(平均为 11557 倍)时,系统对 TMA 和臭气的平均去除率分别为 91.98%、98.70%,并且具有良好的耐负荷冲击性.
- 3.3 生物过滤床净化 TMA 受进气浓度和 EBRT 影响.进气浓度 1500~1600mg/m³ 时,EBRT 从 22.5s 增加至 60.0s,TMA 去除率从 64.67%提高到

84.38%.

3.4 系统对三甲胺降解中间产物 NH₃ 也表现出良好的去除效果,且去除主要在生物过滤床中上层进行.

参考文献：

[1] Sandberg M, Ahring B K. Anaerobic treatment of fish meal process wastewater in a UASB reactor at high pH [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1992,36:800-804.

[2] Kim S G, Bae H S, Lee S T. A novel denitrifying bacterial isolate that degrades trimethylamine both aerobically and anaerobically via two different pathways [J]. Arch. Microbiol., 2001,176: 271-277.

[3] Hwang Y, Matsuo T, Hanaki K, et al. Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter [J]. Water Res., 1994,28:2309-2319.

[4] Shieh W K, Keenan D J. Fluidized bed biofilm reactor for wastewater treatment [J]. Adv. Biochem. Eng./Biotechnol., 1986, 33:132-168.

[5] Leson G, Winer A M. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions [J]. J. Air Waste Manage. Assoc., 1991,41:1045-1054.

[6] Cao N, Du J, Chen C, et al. Production of fumaric acid by immobilized Rhizopus using rotary biofilm contactor [J]. Appl. Biochem. Biotechnol., 1997, 63:387-394.

[7] Chang C T, Chen B Y, Shiu I S, et al. Biofiltration of trimethylamine-containing waste gas by entrapped mixed microbial cells [J]. Chemosphere, 2004,55:751-756.

[8] Guest I, Varma D R. Teratogenic and macromolecular synthesis inhibitory effects of trimethylamine on mouse embryos in cultrue [J]. J. Toxicol. Environ. Health, 1992,36:27-41.

[9] Deshusses M A. Biological waste air treatment in biofilters [J]. Curr. Opin. Biotechnol., 1997,8:335-339.

[10] Ding Y, Shi J Y, Wu W X, et al. Trimethylamine (TMA) biofiltration and transformation in biofilters [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 143(1-2):341-348.

[11] 陈建孟,王家德,王毓仁,等.一种用于生物滤床的复合填料. 中国: CN1935333[P]. 2007-03-28.

[12] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版.北京: 中国环境科学出版社, 2003:737-742.

[13] Maestre J P, Gamisans X, Gabriel D, et al. Fungal biofilters for toluene biofiltration- Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions [J]. Chemosphere 2007, 67:684-692.

[14] Luo J, Lindsey S. The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours [J]. Bioresour. Technol., 2006,97:1461-1469.

[15] 羌 宁,季学李,都基峻.苯系混合气体生物滴滤器非稳态工况性能 [J]. 环境科学, 2005,26(1):16-19.

[16] 蒲万芬,胡 佩.酸性气体中硫化氢的微生物脱除方法 [J]. 天然气工业, 2005,25(3):166-170.

[17] 谭天恩,麦本熙,丁惠华,等.化工原理(上册) [M]. 2 版.北京:化学工业出版社, 1990:46-47.

[18] GB14554-93 恶臭污染物排放标准 [S].

[19] GB/714675-93 空气质量恶臭的测定三点式比较式臭袋法 [S].

[20] Gracian C, Malhautier L, Fanlo J L, et al. Biofiltration of air loaded with ammonia by granulated sludge [J]. Environ. Prog., 2002,21(4):237-245.

作者简介：陶 佳(1982-),男,浙江临安人,浙江工业大学生物与环境工程学院硕士研究生,主要研究方向为环境生物技术.发表论文 2 篇.

告 读 者

为了适应我国环境保护科学事业的发展,缩短环境保护科研人员科技成果发表的周期,《中国环境科学》编辑委员会决定 2008 年《中国环境科学》由双月刊改为月刊,页码由双月刊的 144 页改为 96 页,定价由 23.80 元/本改为 19.80 元/本.

《中国环境科学》编辑部
2007 年 8 月 3 日