改进型生物滴滤塔处理 H_2S臭气的最适工艺条件研究

徐潇文　王爱杰*　任南琪　许铁夫
(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘　要　以 H_2S气体为研究对象,考察改进型生物滴滤塔的脱臭效能、最适工艺运行条件及其影响因素。试验结果表明,循环液喷淋量为 10 L/s,气体流量为 400 L/s的情况下,最高 H_2S负荷率可以达到 68.2 g/m^3·h;最适气体停留时间 68.4 s。当入口 H_2S浓度分别为 0～700 mg/m^3、700～1000 mg/m^{3}和大于 1000 mg/m^{3}时,对应的最适循环液喷淋量为 10 L/s、15 L/s和 60 L/s。H_2S去除率 100%的情况下,最大允许进气浓度可达 1870 mg/m^3,即最大 H_2S负荷率为 98.4 g/m^3·h。该研究表明,改进型生物滴滤塔具有较高的 H_2S去除能力,最适工艺运行条件的确定对污水厂臭气和化工行业产生的 H_2S处理具有一定的指导意义。

关键词　硫化氢　生物滴滤塔　工艺条件　生物脱臭

中图分类号　X701　　**文献标识码**　A　　**文章编号**　1008-9241(2006)02-0045-05

The optimal operating conditions for H_2S removal in an improved bio-trickling reactor

Xu Xiaowen　Wang Aijie　Ren Nanqi　Xu Tiefu
(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract　Lab-scale tests were carried out to investigate the H_2S removal capacity, the optimal operating conditions in an improved bio-trickling reactor. The experimental results demonstrated that when the cycled liquid flow was 10 L/s and the gas flow was 400 L/s, the optimal H_2S loading rate and gas retention time were 68.2 g/m^3·h and 68.4 s respectively. When the concentration of inlet were 0～700 mg/m^3, 700～1000 mg/m^3 and above 1000 mg/m^3, the corresponding cycled liquid flow were 10 L/s, 15 L/s and 60 L/s respectively. It is found that when H_2S removal rate reached 100%, the allowed maximum concentration of inlet reached 1870 mg/m^3, namely, the maximum H_2S loading rate was 98.42 g/m^3·h. These data indicated that the an improved bio-trickling reactor had quite high capacity of H_2S removal, and the optimal operating conditions we found will give a significant guidance for the deodorization of H_2S in sewage plant or chemical industry.

Key words　hydrogen sulfide; bio-trickling reactor; run condition; biological deodorization

自 20世纪 50年代“利用土壤微生物处理 H_2S废气”专利[1]问世以来,各国在生物氧化处理 H_2S气体这一领域开展了广泛的研究,至 80年代已有各类微生物去除 H_2S装置在日本和德国开始应用并取得了显著效果[2]。气态污染物的生物净化工艺一般分为 3类[3]:生物洗涤器、生物滤池和生物滴滤塔。生物过滤法是应用较早且较为成熟的一种生物脱臭技术。殷峻等[4]利用泥炭生物滤塔处理含低浓度 H_2S恶臭气体的技术,当停留时间为 25～30 s,进气浓度 3～70 mg/m^3,容积负荷变化范围为 36.12～230.33 g H_2S/m^3·d时,去除率达到 99%以上。姜安玺等[5]用污水厂活性污泥驯化的微生物挂膜进行生物过滤法处理 H_2S,在流量为 0.03 m^3/h时,H_2S的进气浓度由 200～1100 mg/m^{3}的过程中,出气浓度基本为 0。生物滴滤塔与生物滤塔相似,但它以其特殊的优点,已成为目前处理 H_2S臭气研究应用较为广泛的一种工艺。其研究成果主要集中在:吴志超[6]研究了以陶粒为填料的生物滴滤塔中脱硫效率与 H_2S之间的关系。日本的桶谷智等[7]

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50208006)
收稿日期:2004-11-30;修订日期:2005-03-15
作者简介:徐潇文(1981～),女,硕士研究生,主要研究方向:废气生物处理。
*通讯联系人,E-mail:waj0578@hit.edu.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

采用陶粒填充的生物脱塔去除 H_2S,考察了填料填充高度对去除率的影响。黄兵等[8]利用装有不锈钢拉西环的生物膜填料塔处理 H_2S臭气,当入口气体浓度低于 2000 mg/m^3,停留时间从 10 s逐渐增加到 50 s的过程中,硫化氢的净化效率提高并达到最大值 95%。姜安玺等[9]利用人工筛选菌脱除 H_2S恶臭气体,研究表明:以出气检测不到 H_2S的存在为控制指标,最大允许进气浓度达 1300 mg/m^3,允许的最大进气容积负荷为 3.235 g H_2S/L填料 · d。然而目前,我国的生物脱臭还处于小试阶段,处理设计还不够完善,且装置、工艺及填料的不同也使工艺参数的设计参差不齐。本试验以 H_2S为对象,利用改进型生物滴滤塔对 H_2S气体处理过程中的相关运行条件及影响因素进行了试验研究,以期为 H_2S的生物处理进一步明确工艺运行参数。

1 试验部分

1.1 试验装置

试验装置流程见图 1。硫化氢气体发生装置:采用化学法生成硫化氢气体,将一定浓度的 Na_2S溶液和稀 H_2SO_4 溶液,分别通过蠕动泵以一定流速精确滴加,相互反应,生成硫化氢气体,并由空气泵吹入生物滴滤塔中。通过调整 Na_2S和 H_2SO_4 溶液的浓度来改变 H_2S气体的浓度。

反应器为改进型生物滴滤塔,由填料塔、气体循环系统和液体循环系统组成。臭气的吸收和液相的再生同时发生在一个反应装置内。塔内径 90 mm,塔分 2层,每层层高 600 mm,中间间隔 100 mm。

试验操作方式采用逆流操作,营养液分别从滤塔 2层的顶端向下喷淋到填料上,在填料层中自上向下流动,最后由塔底进入循环水箱,再由循环水泵打回到塔顶。需处理的气体由塔底进入生物滴滤塔,在上升的过程中与湿润的生物膜接触而被净化,净化后的气体从塔顶排出。

本试验选用玻璃钢半成品自行制作的 ZAT-2型填料。每片玻璃钢长 30～40 mm,宽 10～15 mm,厚 0.4～0.8 mm,填料比表面积为 225 m^2/m^3。

营养液是由葡萄糖 0.1 g/L、蛋白胨 0.5 g/L、K_2HPO_4 0.6 g/L、KH_2PO_4 0.6 g/L、$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/L、NH_4Cl 0.2 g/L、少量硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫酸镁人工配制而成,定期更换营养液,尽量每一试验阶段更换一次。

1.2 分析方法

H_2S浓度:硫化氢气体检测管;S^{2-}浓度:电位滴定法;SO_4^{2-} 浓度:铬酸钡光度法;COD:重铬酸钾法;pH值:S-25型 pH精密计;气流量:气体流量计;液流量:液体流量计。

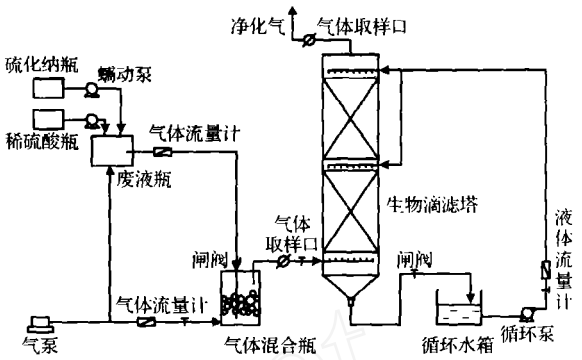

图 1 生物滴滤塔试验装置流程

Fig 1 Schematic of lab-scale test process of bio-trickling reactor

1.3 污泥的驯化与挂膜

接种污泥取自污水处理厂曝气池污泥,并加入化粪池、下水道混合液为营养物质进行培养。同时,每日投加一定量的 Na_2S对其进行驯化并逐日提高投加量。经驯化完成的活性污泥灌入填料塔浸泡接种,并每日排空。4 d后,开始通入空气并喷淋营养液,2周后,观察到填料表面有薄薄的一层,生物膜长势良好,可以启动试验。微生物学检验表明,自养菌世代时间长、生长缓慢,难以获得较大的生物量;而异养菌虽不以硫化物为能源物质,对 H_2S的利用率相对较低,但其生长旺盛,生物量大,因而表现出的去除能力也较高,在生物膜中占主导地位。

2 结果与讨论

2.1 可适 H_2S负荷

本试验在液体喷淋量稳定在 10 L/s的情况下,恒定气体流量 400 L/s,通过逐渐提高入口 H_2S浓度,提高反应器的容积负荷至 87.1 g/m^3 · h,考察此过程中 H_2S处理效果。

由图 2可见,反应器容积负荷低于 39.8 g/m^3 · h(入口 H_2S浓度低于 755.0 mg/m^3),出口气体浓度为 0,去除率达到 100%。而当容积负荷从 41.7 g/m^3 · h上升到 87.1 g/m^3 · h的过程中(入口 H_2S浓度为 863.0～1655.0 mg/m^3),虽然去除负荷相应提高,但出口气体浓度逐渐升高,去除率逐渐降低。特别从容积负荷为 68.2 g/m^3 · h开始,去除效果明显下降,当容积负荷为 87.1 g/m^3 · h时,出口

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

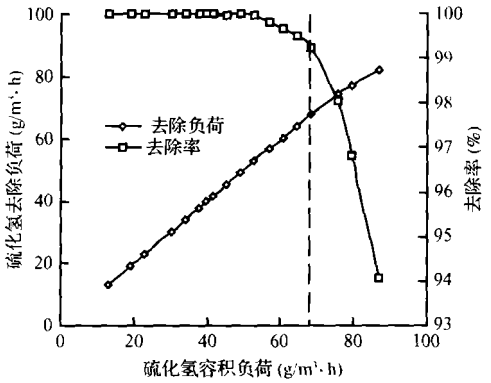

图 2　不同负荷下反应器的处理效果

Fig 2　Purifying efficiency under different load

H_2S浓度为 98.0 mg/m³,去除率降至 94%。因为我国要求车间最高允许浓度不超过 10.0 mg/m³[10],故容积负荷需控制在 68.2 g/m³·h(入口 H_2S浓度 1295.0 mg/m³)以下,此时出口 H_2S浓度为 11.0 mg/m³,去除率为 99.2%。而且高于此容积负荷后,去除效果急剧下降,所以从微生物的耐性限度来说,也不能再提高容积负荷,否则长时间在高容积负荷下,会危害微生物,导致生物膜发生脱落,致使处理效果变差。故液体喷淋量为 10 L/s,气体流量为 400 L/s的情况下,H_2S负荷以不高于 68.2 g/m³·h为宜。

2.2　循环液最适 pH值

国内外一般的研究表明,S^{2-}的生化氧化一般经历从 $S^{2-}\rightarrow S^0\rightarrow S_2O_3^{2-}\rightarrow S_4O_6^{2-}\rightarrow S_3O_6^{2-}\rightarrow SO_3^{2-}\rightarrow SO_4^{2-}$ 过程,但一些中间产物很不稳定,其最终产物以 SO_4^{2-} 居多,其次是单质硫。H_2S的生物氧化过程主要为以下 2个步骤:

$$2H_2S+O_2\xrightarrow{\text{微生物}}2H_2O+2S+343\ kJ$$

$$2S+3O_2+2H_2O\xrightarrow{\text{微生物}}2H_2SO_4+491\ kJ$$

故在 H_2S的净化处理过程中,由于 H_2SO_4的生成,pH值都要下降。在试验过程中,对循环液中的 pH值变化情况进行了监测。结果如表 1所示。

表 1　循环液 pH值变化

Table 1　Changes of pH of cycled liquid

C_1 (mg/m³)	252	360	432	504	540	612	648	720	863	935
pH下降 (15 h后)	0.17	0.36	0.36	0.47	1.23	2.22	2.43	3.59	3.87	4.10

注:pH起始值为 6.88,在 C_1=612 mg/m³时,下降至 2.07,以后每天调 pH至 6～7之间

从表 1可见,随着入口 H_2S浓度及时日的增加,pH下降加快;且随着入口 H_2S浓度的进一步提高,pH在几个小时内就能下降到 2～3之间。

据资料表明,能分解 H_2S的细菌有嗜中性 pH环境 (最适 pH=6.5～7.5)和嗜酸性 pH环境 (最适 pH=2.0～3.0) 2种[11]。而在本试验中,当循环液 pH值在 2～3之间时,H_2S去除率仍然很高,可见此时嗜酸性细菌 (如一些硫杆菌属的自养菌)起了主要作用。可见,在嗜中性和嗜酸性细菌均存在的 H_2S生物处理过程中,pH只需控制在 2.0～7.0之间,均有较好的去除效果。

2.3　最适气体停留时间

使液体喷淋量稳定在 10 L/s,保持反应器入口 H_2S浓度 ①C_1=432.0 mg/m³; ②C_1=863.0 mg/m³; ③C_1=1295.0 mg/m³,使气体流量从 100 L/s提高到 1000 L/s,气体停留时间从 273.6 s降低到 27.4 s。

2.3.1　气体流量对 H_2S去除的影响

由图 3可见,在气体流量为 100～500 L/s时,H_2S均有较高的去除率。从气体流量大于 600 L/s开始,出口气体浓度增加很快,去除率明显降低。

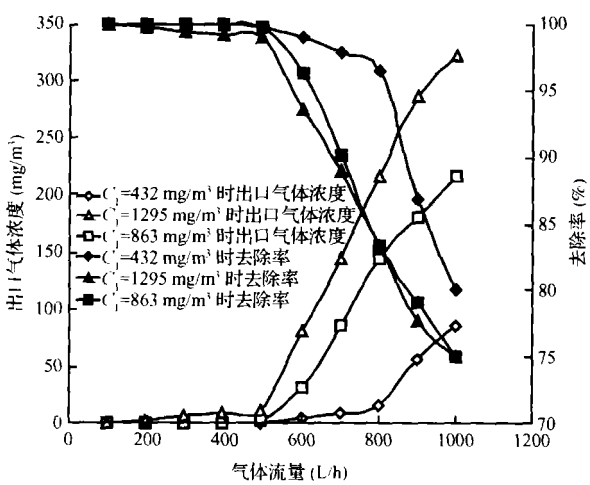

图 3　不同气体流量时,H_2S的去除效果

Fig 3　Purifying efficiency under different gas flows

当入口 H_2S浓度较低时 (①C_1=432.0 mg/m³; ②C_1=863.0 mg/m³),气体流量 300～400 L/s时,去除率皆为 100%;而气体流量为 100 L/s时,去除率反而有所降低;当入口 H_2S浓度较高时 (C_1=1295.0 mg/m³),随气体流量的降低,去除率升高。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

可见,入口 H_2S浓度越高,所需的气体流量应相对较小,才能保持较高的去除率。

根据化学反应工程学原理,气体流量增加,则反应器内气体流速增大,有利于气体从气相进入液相的传质过程,能增加一定时间内 H_2S的去除量。然而,随着气体流量的逐步加大,每立方米体积的生物膜填料所承受的硫化氢负荷量也随之增大,结果会导致硫化氢的去除率降低。因为气体流量同时决定了气体停留时间,而且,在实际工程中,气体流量是相对的,随着反应器的大小、长度等的不同,最适气体流量也不相同;而停留时间却是较为固定的,它能更好地表现出反应器的容积负荷、微生物的耐受性,所以气体停留时间在实际应用中更有参考性,故考察气体的停留时间是极为必要的。

2.3.2 气体停留时间对 H_2S去除效果的影响

由图 4可见,气体停留时间从 27.4～273.6 s变化,当气体停留时间大于 54.7 s时,各浓度 H_2S均有较高的去除率。理论上,在一定范围内,随着气体停留时间的增加,生物滴滤塔的净化效率和去除负荷呈增加趋势。这是因为气体在塔内的停留时间较短时,气体尚未与液相充分接触就被带出塔外,因此净化效率和去除负荷较低;随着气体在塔内停留时间增加,不仅有利于臭气在气液中的传质,而且有利于生物膜对液相中臭气的捕获、吸附和降解,净化效率和去除负荷均随之增加。但是气体停留时间的增加意味着设备的体积增大,增加费用,因此,还必须从技术经济角度考虑此参数的选取范围。

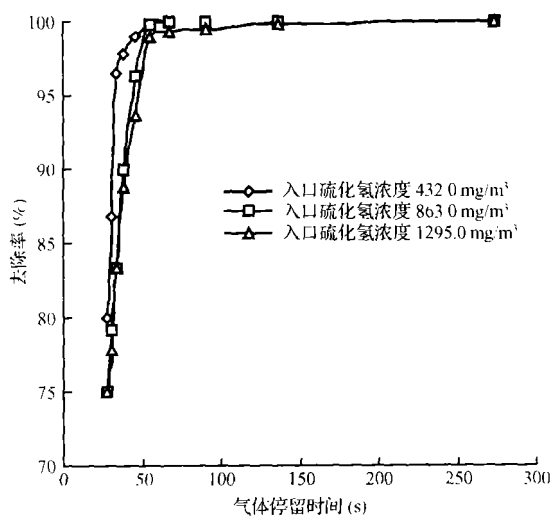

图 4 不同气体停留时间时,H_2S的去除率

Fig 4 Purifying efficiency under different gas retention times

通过考察气体流量与气体停留时间对 H_2S去除效果的影响,并综合考虑各方面因素,认为最适气体停留时间为 68.4 s(此时气体流量为 400 L/s)。

2.4 最适循环液喷淋量

使气体流量稳定在 400 L/s,保持入口 H_2S浓度 ① C_1=432.0 mg/m³; ② C_1=863.0 mg/m³; ③ C_1=1295.0 mg/m³,使液体喷淋量从 10 L/s提高到 60 L/s。

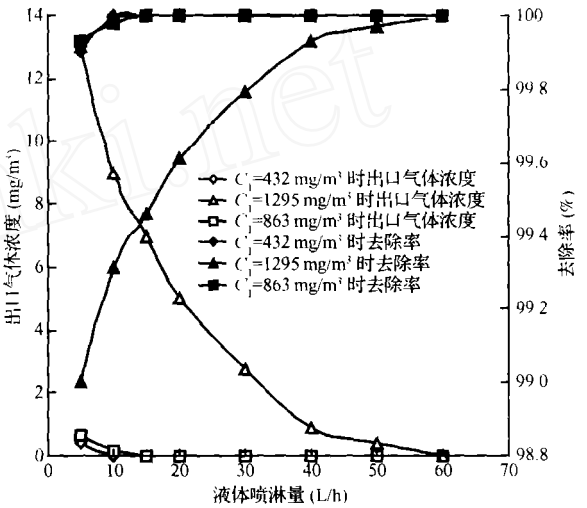

图 5 不同液体喷淋量时,H_2S的去除效果

Fig 5 Purifying efficiency under different liquid flows

由图 5可见,随液体喷淋量的增加,H_2S出口气体浓度降低,H_2S去除率增加。而且,在入口 H_2S浓度不同的情况下,所需的液体喷淋量也不相同。当 C_1=432.0 mg/m³ 时,所需喷淋量 10 L/s,出气 H_2S浓度为 0;当 C_1=863.0 mg/m³,所需喷淋量 15 L/s,出气 H_2S浓度为 0;当 C_1=1295.0 mg/m³,所需喷淋量 60 L/s,出气 H_2S浓度为 0。可见,入口 H_2S浓度越大,所需喷淋量越大。

关于生物法除臭的机理,一般认为恶臭气体在生物处理中的吸附净化要经历以下几个步骤:①废气中的有机污染物与水接触并溶解于水中;②溶解于液膜中的有机污染物在浓度差的推动下进一步扩散到生物膜内,进而被其中的微生物捕获并吸收;③进入微生物体内的有机污染物在其自身的代谢过程中作为能源和营养物质被分解,最终转化为无害的小分子物质。而且,大多数微生物只能利用溶于水中的氧气。故从各方面因素看,增加液体喷淋量,能提高 H_2S去除率。

但液体喷淋量也不能过大,否则,过大的喷淋水量会使生物膜表面的水膜增厚,增大了传质的阻力,

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从而降低微生物对气体的氧化作用,反而使净化除率降低。而且,过大喷淋水的冲击,易造成生物膜的脱落,影响处理效果。同时,喷淋水量过大,会增加动力消耗,浪费能源。

故考虑各方面因素,根据入口 H_2S浓度不同,确定不同的最适循环液喷淋量。入口 H_2S浓度在 0～700 mg/m^{3}时,最适喷淋量 10 L/s;H_2S浓度在 700～1000 mg/m^{3}时,最适喷淋量 15 L/s,H_2S浓度在 1000 mg/m^{3}以上时,最适喷淋量为 60 L/s。

在试验中,保持气体流量 400 L/s,液体喷淋量 60 L/s的情况下,提高气体浓度。通过试验结果可知,当入口 H_2S浓度为 1870.0 mg/m^{3}时,即容积负荷为 98.4 g/m^3·h时,出口 H_2S浓度为 0.65 mg/m^3,去除率达到 99.97%。

3 结　论

(1)本试验确定了反应器最适工艺条件:①液体喷淋量为 10 L/s,气体流量为 400 L/s的情况下,最适 H_2S负荷为 68.2 g/m^3·h;②最适气体停留时间 68.4 s;③入口 H_2S浓度在 0～700 mg/m^{3}时,最适喷淋量 10 L/s;H_2S浓度在 700～1000 mg/m^{3}时,最适喷淋量 15 L/s,H_2S浓度在 1000 mg/m^{3}以上时,最适喷淋量为 60 L/s。

(2)生物反应器有良好的去除效果,在气体流量 400 L/s,液体喷淋量 60 L/s的情况下,入口 H_2S浓度在 1870.0 mg/m^3(容积负荷为 98.4 g/m^3·h)以下时,去除率能达到 100%。

(3)试验中嗜中性细菌和嗜酸性细菌都起了作用,当循环液 pH在 2.0～7.0之间时,H_2S都有较高的去除率。

4 建　议

在试验过程中发现,在反应器运行较长时间后,特别是在 H_2S容积负荷超过 65.0 g/m^3·h时,生物膜及反应器壁上有很多黄白色的单质硫或类硫物质出现,但随着空气的继续通入或 H_2S浓度的降低,它们还是能在微生物作用下生成 H_2SO_4,同时黄白色的物质减少并消失。

在本试验中,通过控制气体流量(通入空气的量),考察 H_2SO_4与 S的生成情况。在入口 H_2S浓度为 720.0 mg/m^{3}的情况下,在 4 h内,气体流量 100 L/s时,pH降低了 0.77;气体流量 400 L/s时,pH降低了 1.30;气体流量 600 L/s时,pH降低了 1.41。气体流量 100～500 L/s时,H_2S去除率变化不大,但 pH下降幅度增大,可见随着气体流量的增加,为微生物利用的氧气增多,生成 H_2SO_4的量会增多。但如果通过降低气体流量来控制 H_2SO_4的生成,又必然会影响反应器对 H_2S的去除性能。且随着空气的继续通入,溶解氧的增加,S还是能在微生物作用下生成 H_2SO_4。

而在实际工程中,硫酸盐的出现给生物脱臭工艺带来二次污染,因此如果能把生物脱臭过程控制在单质硫阶段,既能真正消除污染又可回收利用。但虽然众多研究已证实了硫化物氧化过程有单质硫或类硫物质的出现,可是对如何真正实现还没有具体的分析与措施。但 Luc Malhautier等却认为[12],微生物将 S^{2-}转化为 S的动态常数高于 S转化为 SO_4^{2-}的。故如何控制硫化物的氧化过程,以实现真正的生物脱臭无害化有望,也有待研究。

参 考 文 献

[1] H. Brauet G., Varma. Air Pollution Control Equipment Berlin, Heidilberg, New York, **1981**

[2] 吴玉祥,等. 有机废气的生物处理. 环境污染与防治, **1992**, 14(4): 20～22, 84

[3] Findlay G. Edwards, et al. Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: An overview. Water Science and Technology, **1996**, 34 (3～4): 565～571

[4] 殷峻, 方士, 陈英旭. 泥炭生物滤塔处理低浓度 H_2S气体的试验研究. 环境科学学报, **2003**, 23(1): 39～42

[5] 姜安玺, 赵玉鑫, 徐桂芹,等. 生物过滤法去除 H_2S和 NH_3技术探讨. 黑龙江大学自然科学学报, **2003**, 20(1): 92～95

[6] 吴志超. 生物脱臭技术初探. 重庆环境科学, **1994**, (4): 26～29

[7] 桶谷智, 品部和宏. 充填式生物脱臭システムの概要と適用事例. PPM, **1995**, (3): 24～32, 1236～1240

[8] 黄兵, 李晓梅,等. 生物膜填料塔净化低浓度硫化氢恶臭气体研究. 环境科学与技术, **1999**, (4): 17～21

[9] 姜安玺, 杨义飞, 王晓辉,等. 人工筛选菌脱除 H_2S恶臭气体的试验研究. 中国环境科学, **2002**, 22(4): 313～315

[10] 国家环境保护局. 中华人民共和国国家标准 GB14554-93. 恶臭污染物排放标准. 北京:中国标准出版社, **1993**

[11] 宣华(译). 利用微生物高效率脱臭技术. 国外环境科学技术, **1992**, (3): 64～68

[12] Luc Malhautier, Catherine Gracian, Jean-Claude Roux, et al. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. Chemosphere, **2003**, 50: 145～153

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net