

改进型生物脱臭滴滤塔对硫化氢和氨气的处理

王爱杰,徐潇文,任南琪,吴丽红,马 放

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090, E-mail: waj0578@hit.edu.cn)

摘 要: 针对污水处理厂和化工厂排放的硫化氢 (H_2S) 和氨气 (NH_3) 严重污染环境并威胁人居健康的情况,以 H_2S 和 NH_3 混合臭气为研究对象,考察小试规模的改进型生物滴滤塔对 H_2S 和 NH_3 的脱臭效能及两者的相互影响。试验结果表明,该装置对 H_2S 和 NH_3 去除效果较好,在循环液喷淋量为 10 L/s ,气体流量为 400 L/s 的情况下, H_2S 容积负荷为 $68.2\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时,去除率为 99.2% ; NH_3 容积负荷为 $10.53\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时,去除率达到 99.5% 。而 H_2S 和 NH_3 之间的相互作用对两者的去除效果没有明显的影响,除非长时间通 NH_3 和 H_2S 混合气且相对质量浓度较高的情况。推测认为是高负荷条件导致生物膜中的功能微生物种群发生变动,从而引起 NH_3 和 H_2S 去除效率变化。

关键词: 硫化氢;氨气;生物滴滤塔;生物脱臭

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)02-0203-04

Efficiency of improved bio-trickling reactor for hydrogen sulfide and ammonia removal

WANG Ai-jie, XU Xiao-wen, REN Nan-qi, WU Li-hong, MA Fang

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150090, China, E-mail: waj0578@hit.edu.cn)

Abstract: To remove hydrogen sulfide and ammonia discharged from sewage plant and chemical industry, an improved bio-trickling reactor packed with a new designed cross-flow type carrier was developed. Lab-scale tests were carried out to investigate the efficiency of H_2S and NH_3 removal, as well as the interaction between H_2S and NH_3 on their removal in this reactor. The experimental results demonstrated that the highest removal rate of H_2S and NH_3 could reach 99.2% and 99.5% respectively under the conditions of cycled liquid flow of 10 L/h , gas flow of 400 L/h , H_2S loading rate of $68.2\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ and NH_3 loading rate of $10.53\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. It is found that the interaction between H_2S and NH_3 has little influence on their removal degree except that it is under high loading rate and long time operating. The proposed reason might be ascribed to the functional populations shift under that conditions, which resulted in the variation of H_2S and NH_3 removal rates.

Key words: hydrogen sulfide; ammonia; bio-trickling reactor; 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,各国在生物除臭领域开展了广泛的研究。气态污染物的生物净化工

艺一般分为 3 类^[2]:生物洗涤器、生物滤池、生物滴滤塔。吴志超等^[3]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。日本桶谷智等^[4]采用陶粒填充的生物滤塔去除 H_2S ,考察了填料填充高度对去除率的影响。殷峻等人^[5]利用泥炭生物滤塔处理含低质量浓度 H_2S 恶臭气体的技术,当停留时间为 $25 \sim 30\text{ s}$,容积负荷变化范围为 $36.12 \sim 230.33\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,去除率达到 99% 以上。马红等^[6]利用固定化微生物处理含

收稿日期: 2006-04-10.

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(2005800612);
哈尔滨市科技攻关计划项目(2002AA4CS083).

作者简介:王爱杰(1972—),女,教授,博士生导师;
任南琪(1959—),男,博士生导师,长江学者特聘教授;
马 放(1963—),男,教授,博士生导师.

氨废气,在 $3.99 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 的负荷下,脱臭效率达 98.9%。然而,恶臭气体并不一定是单一存在的,而往往是两种或多种气体同时发生。其中,硫化氢和氨气是污水厂及工业生产过程中广泛存在并对生产、生活影响较大的恶臭气体。近来,国内外对硫化氢与氨气的同时去除开展了一些研究^[7,8,9],主要集中在去除效能上,对其相互影响较少涉及或众说不一。

本试验以 H_2S 和 NH_3 为对象,考察小试规模的改进型生物滴滤塔对 H_2S 及 NH_3 的去除效果,并探讨两种气体的相互作用对去除效果的影响,以期生物除臭工程实践提供指导。

1 试 验

1.1 试验装置

试验装置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,见图 1。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,分两层,每层层高 600 mm,中间间隔 100 mm。试验操作方式采用逆流操作,营养液分别从滤塔两层的顶端向下喷淋到填料上,净化后的气体从塔顶排出。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 $225 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

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、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L、 NH_4Cl 0.2 g/L、少量硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、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。

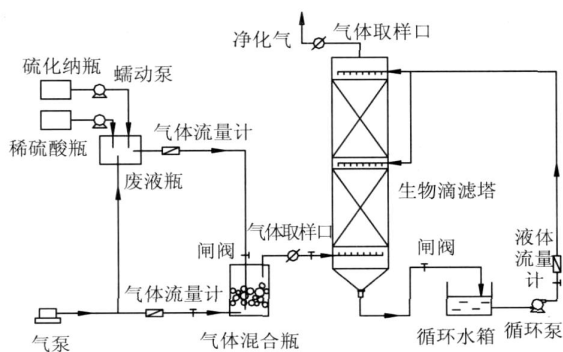


图 1 生物滴滤塔试验装置流程

1.2 分析方法

H_2S 质量浓度采用硫化氢气体检测管分析; NH_3 质量浓度采用氨气气体检测管分析;硫离子质量浓度采用电位滴定法;硫酸盐质量浓度采用

铬酸钡光度法;氨根(NH_4^+)质量浓度采用纳氏试剂法;COD 采用重铬酸钾法;pH 采用 pS-25 型酸度计检测;气体流量采用气体流量计检测;液体流量采用液体流量计检测。

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,加入化粪池、下水道混合液作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。两周后,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。

2 结果与讨论

2.1 硫化氢单一气体去除效能

本试验首先通入 H_2S 气体,在稳定液体喷淋量在 10 L/s 恒定气体流量 400 L/s 的情况下,通过逐渐提高入口 H_2S 质量浓度,提高反应器的容积负荷至 $87.1 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,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 $39.8 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ (入口 H_2S 质量浓度低于 $755.0 \text{ mg}/\text{m}^3$),出口气体质量浓度为 0,去除率达到 100%。当容积负荷从 $41.7 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 上升到 $87.1 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 的过程中 (入口 H_2S 质量浓度为 $863.0 \sim 1655.0 \text{ mg}/\text{m}^3$),去除率逐渐降低,当容积负荷为 $87.1 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时,出口 H_2S 质量浓度为 $98.0 \text{ mg}/\text{m}^3$,去除率为 94%。根据我国要求车间最高允许质量浓度不超过 $10.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^[10] 的规定,该脱臭装置可处理容积负荷 $68.2 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ (入口 H_2S 质量浓度 $1295.0 \text{ mg}/\text{m}^3$) 以下的 H_2S 气体达标。此时出口 H_2S 质量浓度为 $11.0 \text{ mg}/\text{m}^3$,去除率为 99.2%。

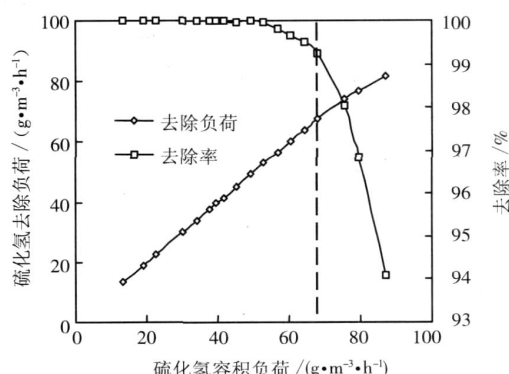


图 2 不同负荷下反应器的处理效果

2.2 硫化氢、氨气混合气体去除效果

在 H₂S 处理效果良好的情况下,开始通入 NH₃,仍控制条件在气体流量 400 L/h,液体喷淋量 10 L/h

由图 3 可见,入口 H₂S 在 200 mg/m³、720 mg/m³时,去除率都能达到 100%。入口 NH₃ 质量浓度逐日提高,并随着时日的增加,NH₃ 去除率也相应提高。至 660 h 后,在入口 NH₃ 质量浓度为 200 mg/m³,即容积负荷为 10.53 g/(m³·h) 时,出口气体质量浓度为 1 mg/m³,去除率达到 99.5%,生物脱臭装置表现出较好的脱除 H₂S 和 NH₃ 混合气体的性能。

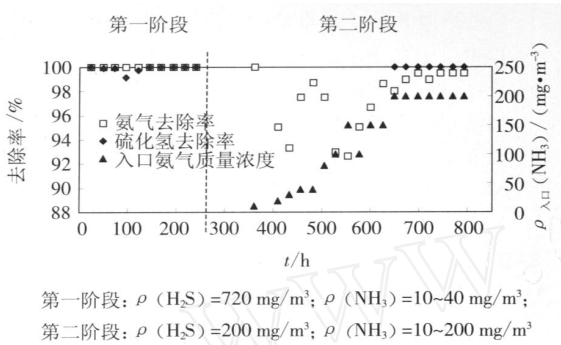


图 3 混合臭气去除效果

2.3 硫化氢和氨气的相互影响分析

2.3.1 氨气对硫化氢去除效果的影响

由图 3 可见,第一阶段在 NH₃ 入口质量浓度在 10 - 40 mg/m³, H₂S 入口质量浓度保持在 720 mg/m³ 的情况下, H₂S 一开始去除率有所降低,但经过几天的适应期后就能恢复。分析认为,较低质量浓度的 NH₃ 对较高质量浓度的 H₂S 去除效率并没有较明显的影响。但如果长时间通 NH₃ 且 NH₃ 质量浓度较高,可能会对生物膜上的微生物群落中的种群组成产生影响,而且为了保持 NH₃ 良好的去除效果,需将循环液 pH 调到 7 - 8,而单独通 H₂S 时,嗜中性(最佳 pH6.5 - 7.5,如异养型脱臭菌、自养型的排硫硫杆菌和脱氮硫杆菌等)和嗜酸性(最适 pH2.0 - 3.0,如自养型的氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌等)的细菌都起了作用,此时 pH 的变化必定会引起微生物群落结构的改变,从而表现出 H₂S 去除率的变化。但同时,通入 NH₃ 也有一定的积极作用,当混合气中 H₂S 质量浓度较高时,循环液 pH 很容易降到 7.0 以下,而 NH₃ 极易溶于酸性溶液,随着 NH₃ 的不断通入并溶于水,pH 上升,从而起到了

调节 pH 的作用,同时也补充了氮源。

2.3.2 硫化氢对氨气去除效果的影响

由图 3 可见,第二阶段在 NH₃ 去除效果稳定后,通入 H₂S,使入口 $m(\text{NH}_3) : m(\text{H}_2\text{S}) = 1 : 1$,均为 200 mg/m³,与单独通一种气体时的去除效果相同。说明当通入 H₂S 与 NH₃ 质量浓度相差不多时,对彼此之间的去除并无影响。Luc Malhautier 认为^[8],高质量浓度 NH₃ 对 H₂S 去除无影响,甚至高质量浓度 H₂S 对 NH₃ 去除也无影响。Chung 等人^[9]利用接种固定化异养菌的生物滴滤塔处理 H₂S、NH₃ 混合废气时发现,通适量质量浓度的 H₂S 有利于 NH₃ 的去除,而如果 H₂S 质量浓度较高,则降低 NH₃ 的去除率。分析认为,通 H₂S 对 NH₃ 的去除效率并没有明显的直接影响。只是硝化菌是较为敏感的细菌,一些生理条件不适合硝化菌的生长(如 NO₂⁻、H₂S 质量浓度、S 的积累)。H₂S 氧化会对硝化菌群的生长和活性产生负面影响,使硝化能力降低。所以,只有在长时间通 H₂S 且质量浓度较高的情况下,会对生物膜上的微生物群落中的种群组成产生影响。而对于 NH₃ 的去除效果的变化,是由微生物菌群的改变决定的。

2.4 硫化氢、氨气去除机理分析

脱臭装置中首先会发生较为复杂的化学反应且其过程相互交织,可能有的反应如下: NH₃ 和 H₂S 均溶解于喷淋而下的循环液及填料表层的水膜中, H₂S 和 NH₃ 溶于水后,发生酸碱中和反应。同时, H₂S 被空气氧化,生成硫酸盐。

但脱臭装置中发生的主要还是生物反应,对于 H₂S 的去除,自养、异养脱臭菌都起了作用。自养硫氧化菌可以直接利用硫化氢作为能量来源,将 H₂S 氧化为 S 和 SO₄²⁻, SO₄²⁻ 为其最终氧化产物。而异养脱臭菌必须以有机物作为能量来源,去除硫化氢应该说只是一种生物解毒作用,通常将 H₂S 转化为 S

在 NH₃ 的去除中化学反应起了较大作用,即 NH₃ 溶于水形成 NH₄⁺,生物反应为氨氮通过生物硝化转化为硝态氮。由亚硝化菌将 NH₄⁺ 氧化为 NO₂⁻,硝化菌将 NO₂⁻ 继续氧化为 NO₃⁻。而一些试验研究表明^[8,11],在考察 N 平衡时常发现 N 的缺失。其原因是在好氧型为环境占主导地位的处理系统中,也常常同时存在少量的微氧、缺氧、厌氧等状态的微环境。而在此无氧或低氧情况下, NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 又被反硝化菌通过其异化作用还原为 N₂,正为此过程所缺失的 N。

3 结 论

1)生物滴滤装置对混合臭气去除效果良好,在气体流量 400 L/h,液体喷淋量 10 L/h的情况下,入口 H_2S 质量浓度 1295.0 mg/m^3 ,即容积负荷为 $68.2 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时,去除率为 99.2%. NH_3 入口质量浓度 200 mg/m^3 ,即容积负荷为 $10.53 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, NH_3 出口气体质量浓度为 1 mg/m^3 ,去除率达到 99.5%.

2)在试验过程中,没有发现 NH_3 对 H_2S 及 H_2S 对 NH_3 的去除效果有明显的直接影响.而只有长时间通 NH_3 、 H_2S 混合气且相对质量浓度较高的情况下,才会对生物膜上的微生物群落中的种群组成产生影响,从而引起 NH_3 、 H_2S 的去除效率的变化.特别对较为敏感的硝化菌群, H_2S 氧化会对硝化菌群的生长和活性产生负面影响,使硝化能力降低.

3) H_2S 最终氧化产物为 S 和 SO_4^{2-} ,其中 SO_4^{2-} 较多. NH_3 最终氧化产物为 NO_2^- 和 NO_3^- ,且生物处理过程中可能发生反硝化反应,有 N_2 产生.

4 建 议

1)针对硝化菌的增殖速度慢及较敏感的特点,可采用一些人工强化措施或生物增强技术,例如,在去除 NH_3 初期或反应器运行过程中处理效果不佳时接种人工筛选菌株,可以减少驯化时间,增强硝化能力,提高去除负荷.

2)在处理 H_2S 与 NH_3 混合臭气时,可以考虑有目的地将硝化细菌在较低 pH (如 $\text{pH} 6.0 \sim 7.0$) 情况下培养,使 pH 满足同时除 H_2S 和 NH_3 的

需要.

参考文献:

- [1] BRAUETH V, Vama G. Air Pollution Control Equipment [M]. Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- [2] EDWARDS F G. Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: An overview [J]. Water Science and Technology, 1996, 34 (3 - 4): 565 - 571.
- [3] 殷峻, 方士, 陈英旭. 泥炭生物滤塔处理低质量浓度 H_2S 气体的试验研究 [J]. 环境科学学报, 2003, 23 (1): 39 - 42.
- [4] 吴志超. 生物脱臭技术初探 [J]. 重庆环境科学, 1994 (4): 26 - 29.
- [5] 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 [J]. PPM, 1995 (3): 24 - 32, 1236 - 1240.
- [6] 马红, 李国建. 固定化微生物处理含氨臭气的研究 [J]. 中国环境科学, 1995, 4 (15): 302 - 305.
- [7] 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 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2003, 20 (1): 92 - 95.
- [8] MALHAUTIER L, GRACIAN C, ROUX J C J, et al. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture [J]. Chemosphere, 2003, 50: 145 - 153.
- [9] CHUNG Y C, HUANG C, TSENG C P. Biological elimination of H_2S and NH_3 from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria [J]. Chemosphere, 2001, 50: 1043 - 1050.
- [10] 国家环境保护局. GB14554 - 93 恶臭污染物排放标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [11] 李军. 微生物与水处理工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

(编辑 刘 彤)