

生物法处理高浓度 H_2S 废气的现场试验

褚淑祎, 陈建孟*, 沙昊雷, 姜理英

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 生物法处理废气的现场中试研究可为工业放大装置的设计和运行提供依据。采用规模为 $18 \text{ m}^3/\text{h}$ 的中试装置现场处理某制药厂污水站含 H_2S 浓度 $238.2 \sim 891.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的废气, 研究对比了生物滤床(BF)和生物滴滤床(BTF)2种工艺对废气中 H_2S 的去除效果和运行情况。试验表明, 当气体空床停留时间(EBRT)为 28 s 时, 在上述浓度范围内, BF 和 BTF 均可几乎完全去除废气中的 H_2S , 且运行稳定; BF 的去除率随进口浓度的增加而减小, 当 EBRT 为 15 s, 进口浓度从 $243.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 增加到 $584.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 去除率从 95.2% 下降到 86.3%; BTF 的去除率受进口浓度变化的影响较小, 当 EBRT 为 9 s 时, 在试验的浓度范围内, 去除率达 95% 以上; BF 和 BTF 的最大去除负荷分别为 $138 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 和 $205 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。床内生物膜中的菌落分析表明, BTF 和 BF 填料表面的微生物都以细菌为主, 但前者微生物生长密度高于后者。因此, 综合考虑去除性能和运行控制等因素, 工业放大装置宜采用 BTF 工艺。

关键词: H_2S ; 生物滤床; 生物滴滤床; 大气污染控制

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)03-0431-06

Field-Pilot Test on Biotreatment of High Concentration H_2S Emission from Pharmaceutical Factory

CHU Shu-yi, CHEN Jian-meng, SHA Hao-lei, JIANG Li-ying

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The field-pilot test on biotreatment of waste gas is useful to provide adequate data for the design and operation of a full-scale system. In the test, two bioreactor systems (biofilter, BF and biotrickling filter, BTF) in parallel were set up to remove the odor containing $238.2 \sim 891.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ H_2S . The test confirmed that H_2S could be removed efficiently in the two filters. When the empty bed residence time(EBRT) was 28 s, both BF and BTF removed H_2S almost completely. The removal efficiency of BF decreased with the increasing of H_2S inlet concentration. When the EBRT was 15 s, the removal efficiency decreased from 95.2% to 86.3% as the inlet concentration increased from $243.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ to $584.1 \text{ mg}/\text{m}^3$. When the EBRT was 9 s, the removal efficiency of BTF was more than 95%. The maximum elimination capacities of BF and BTF were $138 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ and $205 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ respectively. Although bacterium was dominated in the packing of BF and BTF, the density of organism in BTF was larger than that in BF. In all, it is more proper to apply the BTF technology into practice than the BF technology in a full-scale run, taking many factors into consideration such as the elimination capacity, operational control and so forth.

Key words: hydrogen sulfide; biofilter; biotrickling filter; air pollution control

废气的生物法处理是一项新型的大气污染控制技术, 主要通过附着生长在填料上微生物的新陈代谢过程, 把污染物降解为 CO_2 、水和 SO_4^{2-} 等无/少污染物质, 并生成新的微生物细胞^[1]。与吸收、吸附、催化氧化和燃烧等方法相比, 生物法具有投资和运行成本低、效率高、在室温下即可运行、几乎无二次污染等优点, 尤其在处理低浓度、大气量废气时, 更显其经济性^[1]。生物法能有效地去除低分子量的无机物和挥发性有机物质, 包括低分子量的有机硫化物和 H_2S ^[2~5], 国外在 20 世纪 90 年代开始已逐步实现工业化应用, 其中应用最广泛的是生物滤床(Biofilter, BF)和生物滴滤床(Biotrickling filter, BTF)。

H_2S 是污水处理站废气中的一种主要污染成

分, 它有毒、并在低剂量时就对人体产生较大危害^[6]。研究表明^[7~9], H_2S 能在 BF 和 BTF 中被有效转化, 且在欧美等国家已实现 H_2S 废气的工业化应用, 不过多用于浓度较低的废气 ($< 200 \text{ mg}/\text{m}^3$), 且其反应时间较长, 空床停留时间(empty bed residence time, EBRT)一般为 10~40 s。Deshusses 等^[10,11]用化学吸收塔改装成 BTF 处理污水处理厂废气(H_2S 浓度 $< 60 \text{ mg}/\text{m}^3$), 在 EBRT 为 1.6~2.2 s 的条件下, H_2S 的去除率达到 98%, 不过没有进一步对含高浓度 H_2S 废气进行研究。目前, 国内相关

收稿日期: 2005-04-08; 修订日期: 2005-08-09

基金项目: 浙江省重大科技攻关项目(2003C13004)

作者简介: 褚淑祎(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术。

* 通讯联系人, E-mail: jchen@zjut.edu.cn

的工作主要处于实验室研究阶段^[12~14], 鲜见工业化应用的报道。

本文在实验室研究的基础上, 在某制药厂建立了生物法处理含高浓度 H_2S 废气的中试装置。该装置的最大废气处理量为 $18\text{ m}^3/\text{h}$ 。其目的是通过中试试验运行, 在使废气净化脱臭、污染物达标排放的前提下, 通过工艺路线对比和相应参数考察, 确定废气生物处理的工艺和参数, 为工业化示范装置的设计和运行提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验对象为制药厂污水处理站气浮池、综合调节池和兼氧池废气, 经测定其主要污染成分为

H_2S , 还有少量的甲苯和四氢呋喃, 其中 H_2S 的浓度为 $238.2\sim 891.5\text{ mg}/\text{m}^3$ 。采用 BF 和 BTF 2 种工艺并联运行, 反应器材质均采用有机玻璃, 其设计参数见表 1, 试验装置如图 1 所示。试验装置主要由风机、预处理器 (PT)、水泵 (P0, P1, P2)、循环水罐 (R0, R1, R2)、BF、BTF 和催化吸附柱 (CCA) 组成。系统采用逆流操作方式, 液体由水泵从 R1、R2 打到塔顶喷淋, 并从塔底回流至循环水罐。废气从底部进入, 在上升过程中与附着在填料表面的润湿的生物膜接触并得到净化, 净化废气从塔顶排出。为保证外排废气质量, 培菌期间废气通过 BF、BTF 净化后再通过一个催化吸附柱。循环水罐水位、BTF 和 BF 塔喷淋、R2 罐的 pH 值等通过 PLC 自控系统控制和调节, 试验装置置于温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的室内。

表 1 BF 和 BTF 工艺的设计参数¹⁾
Table 1 Design and operation parameters of BF and BTF

设计参数	BF	BTF
反应器尺寸(内径×高度)	380 mm×1 290 mm	280 mm×940 mm
填充填料	ZJUT-L1	ZJUT-D1
填料高度	94 mm	71 mm
pH	不控制	PLC 自控
喷淋水	间歇喷淋 $62\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{min})$	连续喷淋 $4.9\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$

1) 表中 ZJUT-L1 和 ZJUT-D1 是分别以天然的植物纤维为主的混合填料和以惰性多孔聚合物为主的填料

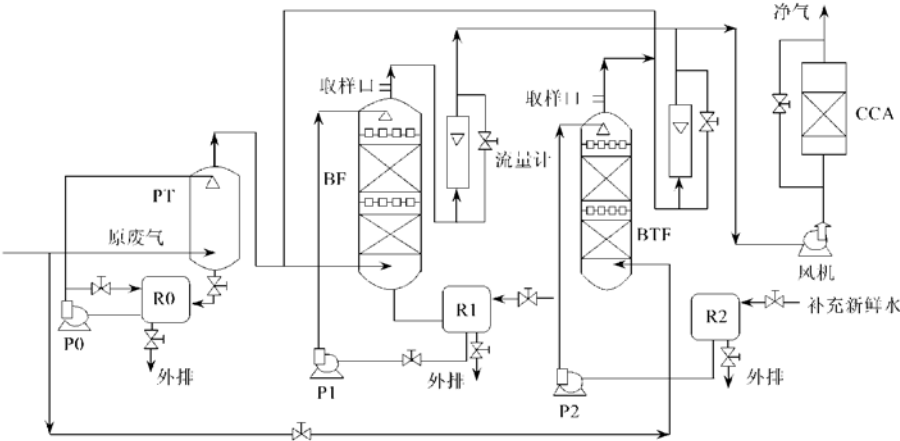


图 1 现场试验装置示意

Fig. 1 Schematic of field pilot test

1.2 分析方法

H_2S 浓度采用国家环保总局编的《空气和废气监测分析方法》第四版的碘量法 (H_2S 浓度 $> 10\text{ mg}/\text{m}^3$) 或亚甲基蓝分光光度法 (H_2S 浓度 $< 10\text{ mg}/\text{m}^3$), 每天测定 1 次; pH 采用玻璃电极测定; 气量采用转子流量计测定。

在微生物菌落分析中, 分别提取 BF 和 BTF 生

物膜进行培养, 用结晶紫单染色, 显微镜测菌落形态、大小、特征和颜色, 并进行平板计数, 估算各菌落比例。

2 结果与讨论

2.1 装置启动

采用自行设计的培菌机, 以该厂污水处理站好

氧化池的活性污泥作为菌种,以实际需要处理的废气为营养源,对菌种进行培养,7 d后混合液的pH从7.85降至3.2,控制培菌罐的pH在3.4~4.8,继续培养14 d,得到降解废气的高浓度混合菌液.试验开始时分别在BF和BTF的填料上淋洒该高浓度混合菌液.BF和BTF的去除率分别在7 d和8 d后达到100%,完成培菌启动,比同类型的废气处理装置提前5~7 d^[7,15].启动阶段,H₂S的进气浓度为实际废气的浓度,其值在250~450 mg/m³之间,进口负荷为32.8~57.8 g/(m³·h).BF、BTF启动阶段H₂S的去除情况如图2和3所示.

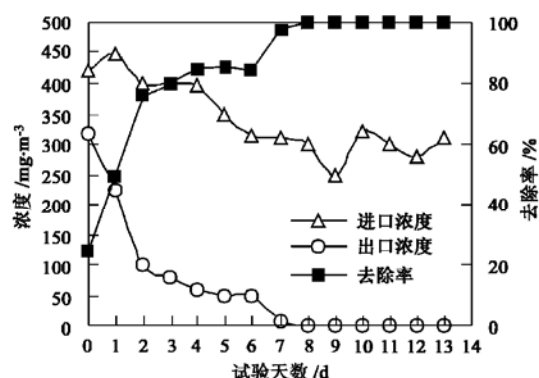


图2 启动阶段BF中H₂S去除率的变化情况

Fig. 2 Removal efficiency of BF versus time during set-up

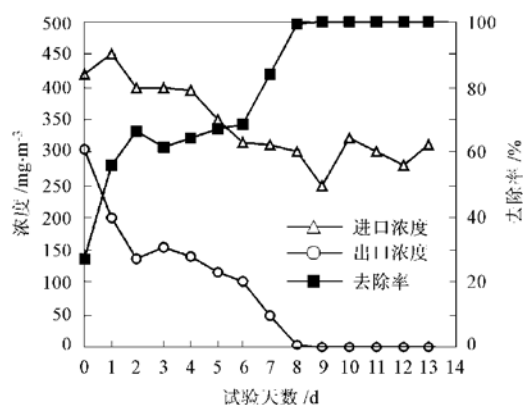


图3 启动阶段BTF中H₂S去除率的变化情况

Fig. 3 Removal efficiency of BTF versus time during set-up

2.2 启动后BF和BTF的运行情况

启动后的试验从2004-08-17开始,共进行了60 d,期间BF和BTF工艺均对废气中的H₂S达到了很好的去除效果,且运行稳定.试验运行结果如图4和图5所示.从图中可见,对于废气中H₂S浓度在238.2~891.5 mg/m³之间不断波动,BF和BTF去除率基本保持在90%以上.第10 d BF和BTF去除

率分别由99%降至80%和90%,主要是H₂S的进口浓度波动幅度较大所致,此时进口浓度达到891.5 mg/m³[BF和BTF的进口负荷分别为180 g/(m³·h)和220 g/(m³·h)],次日进气浓度回落至500 mg/m³,BF和BTF的去除率皆迅速恢复至99%,说明BF和BTF都有很强的耐冲击负荷能力,其稳定性和适应性良好.

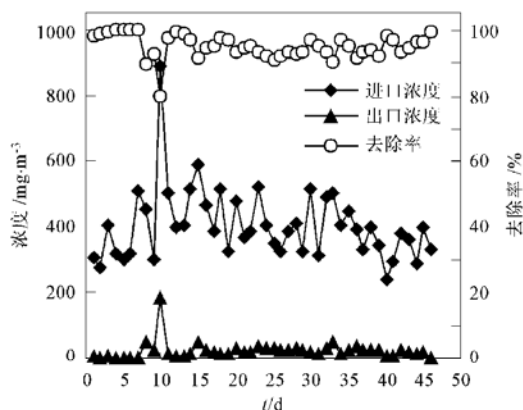


图4 启动后BF中H₂S进出浓度和去除率变化情况

Fig. 4 Removal efficiency and concentration versus time after set-up in BF

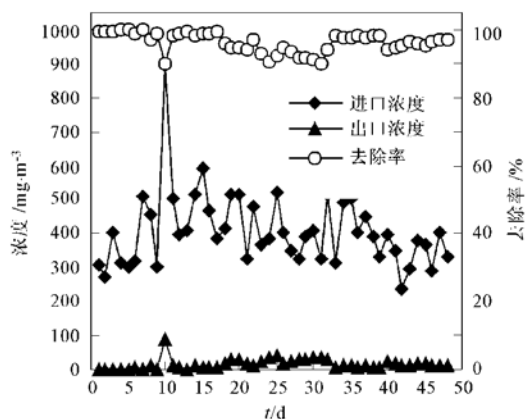


图5 启动后BTF中H₂S进出浓度和去除率变化情况

Fig. 5 Removal efficiency and concentration versus time after set-up in BTF

2.3 进气浓度对去除率的影响

控制废气进气量,考察了在不同EBRT下,进气浓度对去除率的影响,结果如图6和图7所示.BF内,当EBRT为28 s时,进气浓度的变化不影响去除效果,且污染物的去除率达到100%;随着EBRT减少,进气浓度对去除率的影响增大,且随着进气浓度增加,去除率逐渐减小;当EBRT为15 s,浓度从243.6 mg/m³增加到584.1 mg/m³时,去除

率从 95.2% 下降到 86.3%。对 BTF 而言, 在一定的 EBRT 下, 进气浓度的变化基本不影响去除率; 当 EBRT 分别为 28 s 和 18 s 时, 在试验浓度范围内, 污染物的去除率均 > 98%, 当 EBRT 减小至 9 s 时, 去除率仍在 95% 左右。这些结果表明, 与 BF 相比, BTF 能在较少的 EBRT 下达到较高的去除率, 且去除率比较稳定。

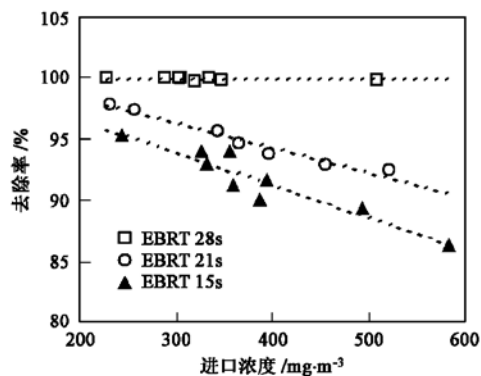


图 6 BF 进口浓度波动对去除率的影响

Fig. 6 Effect of inlet concentration of BF on removal efficiency

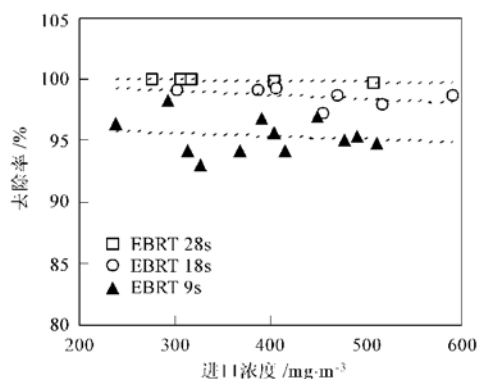


图 7 BTF 进口浓度波动对去除率的影响

Fig. 7 Effect of inlet concentration of BTF on removal efficiency

2.4 H₂S 进口负荷对去除效果的影响

进口负荷是设计反应器大小的一个重要参数。图 8 和 9 给出了 H₂S 去除率和去除负荷 (elimination capacity, EC) 随 H₂S 进口负荷 (load rate, L) 的变化情况。EC 定义为单位时间单位填料体积所去除的 H₂S 数 [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$], L 为单位时间单位填料体积上的 H₂S 数 [$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]:

$$EC = L_{\text{in}} - L_{\text{out}}$$

$$L = \frac{F \times c}{V}$$

其中, F 为废气量 (m^3/h), c 为 H₂S 浓度 (g/m^3), V 为滤床填料体积 (m^3)。

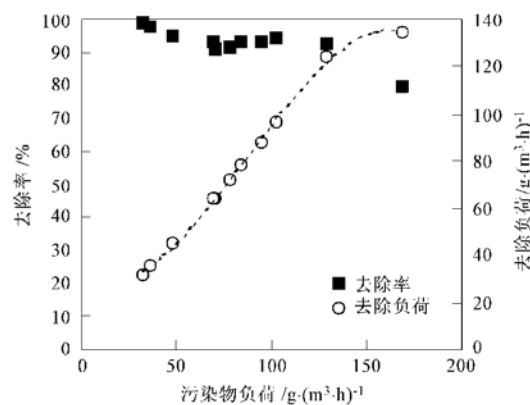


图 8 BF 中 H₂S 进口负荷对去除率和去除负荷的影响

Fig. 8 Effect of inlet load on removal efficiency and removal capacity in BF

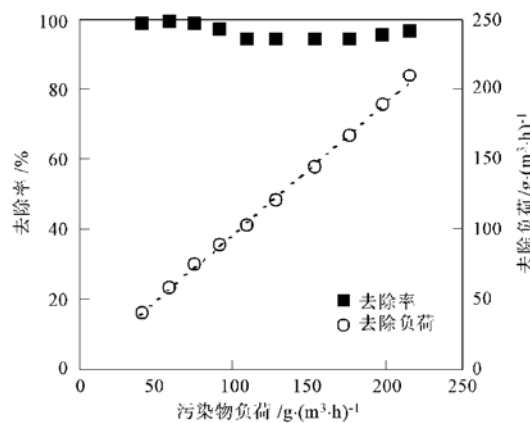


图 9 BTF 中 H₂S 进口负荷对去除率和去除负荷的影响

Fig. 9 Effect of inlet load on removal efficiency and removal capacity in BTF

从图中可见, 当进口负荷较低时, BF 内去除负荷随进口负荷增加基本呈线性增加, 去除率几乎都在 90% 以上; 当进口负荷 > 120 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, 去除负荷逐渐偏离直线趋于某一定值, 可以认为此时 BF 生物的降解性能达到最佳; 当进口负荷为 168 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, BF 去除负荷达到最大, 其值为 138 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。一般认为 H₂S 的降解分 2 个阶段: 一是 H₂S 从气相扩散至生物膜表面, 二是 H₂S 在生物膜内被微生物降解。故 H₂S 的降解速率主要受传质速率和微生物对其的降解速率控制。当 H₂S 负荷较低时, 去除速率主要受传质速率控制, 随着进口负荷增加, 传质速率增大, 使得去除负荷增加, 但去除率稳定。而当 H₂S 负荷大到一定程度时, 微生物的降解速率就成为控制速率, 在一定时间内, 填料中的微生物总量是一定的, 因此, 去除负荷基本不变而去除率下降。

试验范围内, BTF 去除负荷随进口负荷增加呈线性增加, 线性相关系数达到 0.999 6. 当进口负荷为 $220\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ (试验期间最大负荷) 时, 去除负荷为 $205\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 是 BF 最大去除负荷的 1.5 倍. 这些结果表明, 与 BF 相比, BTF 所能承受的 H_2S 负荷高, 对 H_2S 的去除能力大. 国外 Deshusses 等^[10, 11]用生物滴滤床处理污水处理厂废气的 H_2S 最大去除负荷为 $30\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, Kraakman 等^[16]采用类似装置处理含高浓度 H_2S 废气的最大去除负荷为 $100\sim 150\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 可见本研究的去除负荷较高.

2.5 微生物量分析

试验过程中, 分别提取 BF 和 BTF 填料表面的微生物膜进行培养、染色, 观察其菌落大小和平板计数. 表 2 的镜检结果表明, BF 和 BTF 填料微生物膜上的菌落组成基本相同, 主要以细菌为主, 还有少量的真菌和放线菌(可能是废气中携带的其他成分所致). 但从图 10 和 11 的电镜照片可见, BTF 填料表

表 2 生物膜中微生物菌落计数/ $\text{CFU}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Biotic community count/ $\text{CFU}\cdot\text{g}^{-1}$

菌落	BF	BTF
细菌计数	8×10^6	6.2×10^7
放线菌计数	4.5×10^3	1.1×10^4
真菌计数	4.4×10^4	9.6×10^5

面的微生物生长密度明显高于 BF, 这主要是由于 BTF 系统的循环水基本上是连续喷淋的, 故能及时去除部分填料表面过量或老化的生物膜, 使单位体积填料的活性微生物的量高, 这与 BTF 表现出较高的去除率和去除负荷相吻合.

3 结论

(1) 采用自行设计的培菌机得到的高浓度菌液, 大大缩短了试验的启动时间. 本试验中, 2 种工艺均在 8 d 内完成启动, 比同类型的废气处理装置提前 5 ~ 7 d.

(2) BF 和 BTF 工艺均能有效地去除废气中的 H_2S , 其稳定性和适应性良好. 但是 BTF 能在较短的 EBRT 下, 达到更好的去除效果, 且去除率相对稳定.

(3) 当 EBRT 为 28 s 时, BF 和 BTF 去除率均不受进口浓度变化的影响, 且去除率达到 100%. BF 的去除率随进口浓度的增加而减小; 当 EBRT 为 15 s, 进口浓度从 $243.6\text{ mg}/\text{m}^3$ 增加到 $584.1\text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 去除率从 95.2% 下降到 86.3%. BTF 的去除率受进口浓度变化的影响较小, 当 EBRT 为 9 s 时, 在试验的浓度范围内, 去除率达 95% 以上. BF 和 BTF 的最大去除负荷分别为 $138\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、 $205\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 高于同类型废气处理装置.

(4) 床内生物膜中的微生物分析表明, BTF 和 BF 填料表面的微生物都以细菌为主, 但前者微生物生长密度高于后者.

(5) 高浓度 H_2S 废气的工业放大装置宜采用 BTF 工艺.

参考文献:

[1] Kennes C, Thalasso F. Review: waste gas biotreatment technology [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998, 72 (4): 303~ 319.

[2] Delhomenie M C, Bibeau L, Bredin N, et al. Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed [J]. Adv. Environ. Res., 2002, 6(3): 239~ 254.

[3] Oyarzun P, Arancibia F, Canales C, et al. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *thiobacillus thioiparus* [J]. Proc. Biochem., 2003, 39(2): 165~ 170.

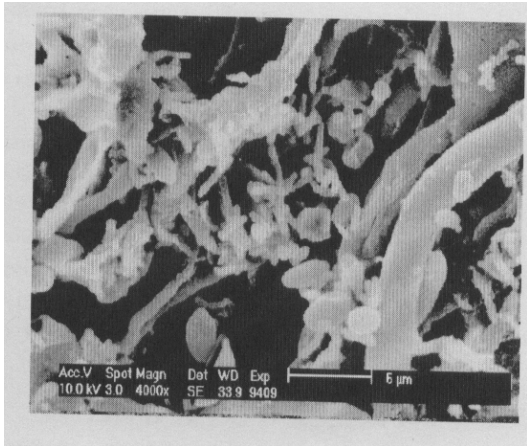


图 10 BF 填料上微生物菌落分布
Fig. 10 Scanning electron microphotograph of biotic community on BF packing

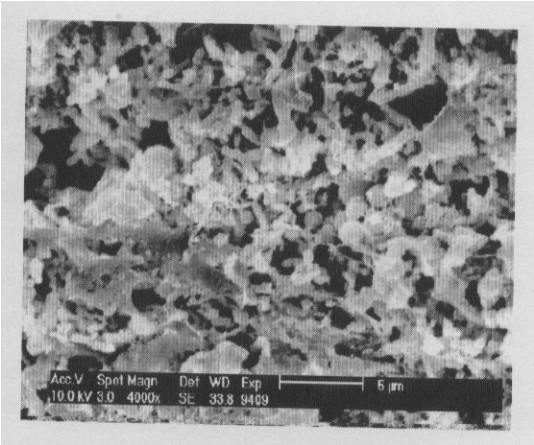


图 11 BTF 填料上微生物菌落分布
Fig. 11 Scanning electron microphotograph of biotic community on BTF packing

- [4] 陈建孟,王家德,庄利,等.生物滴滤池净化二氯甲烷废气的实验研究[J].环境科学,2002, **23**(4): 9~ 13.
- [5] Otten L, Afzal M T, Mainville D M. Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid[J]. Adv. Environ. Res., 2004, **8**(3): 397~ 409.
- [6] Roth S H, Skrajny B, Reiffenstein R J. Alteration of the morphology and neurochemistry of the developing mammalian nervous system hydrogen sulphide[J]. Clin. Exp. Pharmacol. P., 1995, **22**(5): 379~ 380.
- [7] Cox H H J, Deshusses M A, Converse B M, *et al.* Odor and volatile organic compound treatment by biotrickling filters: pilot-scale studies at hyperion treatment plant [J]. Wat. Environ. Res., 2002, **74**(6): 557~ 563.
- [8] Shareefdeen Z, Hemer B, Webb D, *et al.* Hydrogen sulfide (H_2S) removal in synthetic media biofilters [J]. Environ. Prog., 2003, **22**(3): 207~ 213.
- [9] Sologar V S, Lu Z J, Allen D G. Biofiltration of concentrated mixtures of hydrogen sulfide and methanol [J]. Environ. Prog., 2003, **22**(2): 129~ 135.
- [10] Gabriel D, Deshusses M A. Performance of a full-scale biotrickling filter treating H_2S at a gas contact time of 1.6~ 2.2 seconds[J]. Environ. Prog., 2003, **22**(2): 111~ 118.
- [11] Gabriel D, Deshusses M A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filter for H_2S emission control[J]. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2003, **100**(11): 6308~ 6312.
- [12] 黄兵,李晓梅,孙佩石,等.生物膜填料塔净化低浓度硫化氢恶臭气体研究[J].环境科学与技术,1999, (4): 17~ 21.
- [13] 麦穗海,李菊,白海梅,等.生物填料塔脱除 H_2S 的现场试验 [J]. 中国给水排水,2002, **18**(2): 49~ 52.
- [14] 姜安玺,杨义飞,王晓辉,等.人工筛选菌脱除 H_2S 恶臭气体的实验研究[J].中国环境科学,2002, **22**(4): 313~ 315.
- [15] Sheridan B, Curran T, Dodd V, *et al.* Biofiltration of odor and ammonia from a pig unit-a pilot-scale study[J]. Biosyst. Eng., 2002, **82**(4): 441~ 453.
- [16] Kraakman N J R, Melse R W, Koers B, *et al.* Biological treatment of waste gases containing H_2S in combination with either odor or CS_2 [A]. In: Proceedings of the USC-TRG Conference on Biofiltration[C]. Los Angeles, California: 1998. 91~ 98.