

板式生物滴滤塔高效净化硫化氢废气的研究

钱东升, 房俊逸, 陈东之*, 陈建孟

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 采用营养液分层喷淋、pH 分别在线控制(pH 2.5、4.5、6.5)的板式生物滴滤塔(plate type-biotrickling filter, PTBTF)净化 H₂S 废气, 考察 PTBTF 于挂膜启动及稳定运行阶段对 H₂S 的降解性能. 结果表明, PTBTF 系统在 14 d 内即完成挂膜, 对浓度为 188.6 mg · m⁻³ 的 H₂S 去除率达到 100%; 在进口浓度 100 ~ 1 000 mg · m⁻³、空床停留时间(EBRT)28 ~ 4 s 的条件下, H₂S 的去除率可达到 99% 以上; 当 H₂S 去除率 ≥ 90% 时, PTBTF 系统的最大去除负荷随 EBRT(3.3 ~ 6 s)的增加而增大, EBRT 6 s 的最大去除负荷达到 1 019.0 g · (m³ · h)⁻¹; 上、中、下 3 层填料对 H₂S 的去除负荷随进口 H₂S 负荷的波动呈显著变化; 通过荧光染色观察填料上的细胞数, 发现在挂膜阶段微生物数量增长明显, 第 125 d 上层、中层和下层填料上的菌落数(以干填料计)分别达到了 1.29 × 10⁷、5.47 × 10⁸ 和 1.07 × 10⁹ 个 · g⁻¹; 采用扫描电镜观察填料表面的生物膜, 可见上填料层和下填料层的优势菌分别为杆菌和丝状菌; 利用变性梯度凝胶电泳初步揭示了系统运行过程中生物群落的演替规律; 通过对产物的分析, 确定该 PTBTF 系统降解 H₂S 后主要产生 SO₄²⁻ 和单质硫.

关键词: 板式生物滴滤塔; 硫化氢; 废气; 去除负荷; 微生物

中图分类号: X512 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2786-08

Removal of Hydrogen Sulfide by Plate Type-Biotrickling Filter

QIAN Dong-sheng, FANG Jun-yi, CHEN Dong-zhi, CHEN Jian-meng

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

Abstract: A plate type biotrickling filters (plate type-biotrickling filter, PTBTF) in which three layers are separately sprayed by nutrient solution of pH 2.5, 4.5 and 6.5, relatively, was designed for H₂S removal at the start-up and steady states. The biofilm formation of PTBTF was completed within 14 d, and the removal efficiency of 100% was achieved at the inlet H₂S concentration of 188.6 mg · m⁻³. Afterwards, H₂S removal efficiency remained above 99% with the inlet concentration between 100 mg · m⁻³ and 1 000 mg · m⁻³ and empty bed residence time (EBRT) between 28 s and 4 s. When removal efficiency was 90%, the maximum elimination capacity of PTBTF increased with EBRT (3.3-6 s), e. g. 1 019.0 g · (m³ · h)⁻¹ for EBRT 6 s. The elimination capacity of the upper, middle and lower layer varied with the inlet H₂S loading. It was found that the microorganisms onto the packing carriers in upper, middle and lower layers increased significantly at the start-up state, and reached 1.29 × 10⁷, 5.47 × 10⁸, and 1.07 × 10⁹ cells · g⁻¹, respectively, in 125 d by the means of fluorescence staining. The bacilliform and filamentous microorganisms were the dominants in the upper and lower layer, respectively, observed by scanning electron microscopy. The biological community analysis by denaturing gradient gel electrophoresis was also conducted in this study. The main products of SO₄²⁻ and sulfur were determined for H₂S degradation.

Key words: plate type-biotrickling filter(PTBTE); hydrogen sulfide; waste gas; removal efficiency; microorganisms

工业发展和城市化进程导致全球空气质量下降, 尤其是以 H₂S 为代表的恶臭性有毒有害气体, 严重威胁着人类的生存与发展. H₂S 的嗅阈值约为 0.001 43 mg · m⁻³, 是一种强烈的神经毒物, 对黏膜也有强烈刺激作用; 人体吸入 H₂S 后, 根据浓度不同可出现呼吸困难、嗅觉麻痹、恶心、呕吐、顷刻死亡等症状^[1]. 目前我国的医药化工、制革等行业在生产及废水处理过程中会产生大量的 H₂S 恶臭废气, 相关的投诉案件已日益增多^[2].

针对日益严重的 H₂S 废气污染, 相应的洗涤、吸附、化学及热氧化等处理方法应运而生. 然而, 上述方法由于运行费用(如化学试剂、能源、二次污染的处置等)昂贵而无法大规模应用^[1]. 因此, 运行成

本低廉的生物法成为 H₂S 废气净化的一种可能的、理想的手段^[3]. Kou 等^[4]的研究表明, 生物法净化 H₂S 废气是可行的. 国内在近几年也有相关的研究报道^[5,6]. 然而, 针对目前 H₂S 废气的污染状况, 现有的生物净化工程仍然存在 EBRT 高、去除率低、稳定性差等问题, 尤其是对稍高浓度的 H₂S 废气, 系统的运行性能远不能满足要求. 此外, H₂S 降解过程中产生的大量酸导致微生物活性严重下降, 而调节

收稿日期: 2010-11-01; 修订日期: 2011-01-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA062603); 浙江省重点创新团队项目(2011R09048-04)

作者简介: 钱东升(1985 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废气生物净化技术, E-mail: 1985qds@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cdz@zjut.edu.cn

循环液 pH 值则大大提高了 H_2S 处理成本. 因此探索一种高效、经济的 H_2S 废气净化方法已成为一项十分迫切的课题.

针对上述问题,本研究采用自主研制的板式生物滴滤塔(plate type-biotrickling filter, PTBTF)处理 H_2S 废气,分别控制各填料层营养循环液 pH 值 2.5、4.5 与 6.5,在减少碱液用量的同时维持较高的 H_2S 净化效率. 通过考察挂膜启动及稳定运行阶段 PTBTF 系统对 H_2S 的降解性能及微生物群落演替规律,分析 H_2S 的降解产物,以期对 H_2S 废气生物法净化的工程应用奠定基础.

1 材料与amp;方法

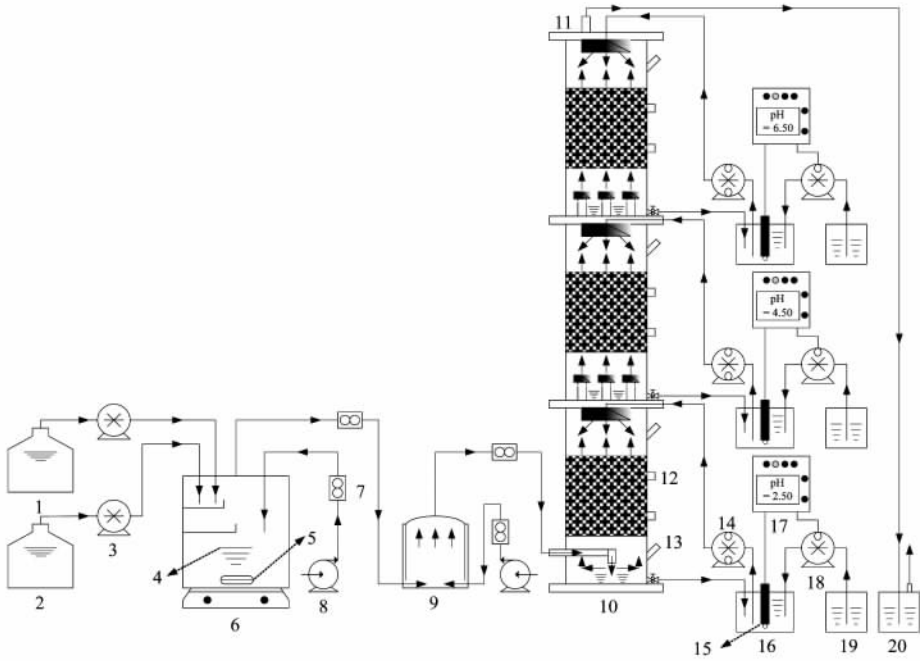
1.1 实验装置

PTBTF 系统由总高为1 360 mm、内径为 140 mm

的有机玻璃制成,塔内装填 3 层填料,每层填料高为 200 mm,每层体积为 3.1 L 并各自喷淋营养循环液. PTBTF 系统工艺流程如图 1 所示. 沿塔高方向设置 4 个气体采样口和 6 个填料取样口. H_2S 气体采用化学法生成,将一定浓度的 Na_2S 和稀 H_2SO_4 溶液,分别以一定流速精确滴加混合后相互反应,生成 H_2S 气体,并与空气混合后进入 PTBTF 系统. 实验过程中采用气液逆流操作,气体从塔底进入,营养循环液由电磁计量泵从营养循环液储罐提升至各层填料上方后向下喷淋,最后由填料底部流回至营养循环液储罐,并不断循环.

1.2 填料选择及营养液配制

填料是生物滴滤塔中微生物的载体,填料种类是反应器设计的重要参数. 采用人工或天然的惰性填料避免填料的自降解^[7-9],这些改进使其相对于



1. Na_2S 储液罐; 2. 稀 H_2SO_4 储液罐; 3. 蠕动泵(1); 4. H_2S 生产罐; 5. 聚四氟乙烯转子; 6. 磁力搅拌器; 7. 转子流量计; 8. 空气泵; 9. H_2S 混合罐; 10. PTBTF 系统主体; 11. 尾气排放口; 12. 填料取样口; 13. 气体采样口; 14. 电磁计量泵; 15. pH 计; 16. 营养循环液储罐; 17. pH 自动控制系统; 18. 蠕动泵(2); 19. NaOH 储液罐; 20. NaOH 尾气吸收罐

图 1 PTBTF 系统工艺流程示意
Fig. 1 Schematic diagram of the plate type-biotrickling filter

其它生物处理技术具有基质谱广、负荷高、可操控性强等优点^[10],自 20 世纪 90 年代以来受到广泛重视.

基于上述优点,本研究中 PTBTF 系统选用人工自制的聚氨酯小球作为填料,该填料孔隙率大、强度高、易于挂膜,填料尺寸为 13 ~ 16 mm,堆积密度和真密度分别为 $138.9\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1\,588.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

PTBTF 系统营养循环液采用连续喷淋,喷淋量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

PTBTF 系统营养循环液中的营养成分组成如下 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): K_2HPO_4 1200, KH_2PO_4 1200, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 200, NH_4Cl 400, $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10.

1.3 污泥驯化及挂膜

活性污泥取自浙江台州某制药企业污水站的好

氧池,以 H_2S 为唯一硫源和能源进行驯化. 污泥参数测定如下:污泥沉降比 (SV30) 24%,混合液悬浮固体 (MLSS) $6\,570\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,混合液体挥发性悬浮固体 (MLVSS) $5\,660\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,污泥体积指数 (SVI) $37\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. SV30、MLSS、MLVSS、SVI 等均按照文献[11]提供的标准方法进行测定. 将活性污泥加入到营养循环液中,在反应器中不断循环,同时控制 H_2S 进口浓度 $100 \sim 500\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、空床停留时间 (EBRT) 为 28 s 的实验条件进行挂膜. PTBTF 挂膜期间,上层、中层和下层营养循环液 pH 分别通过在线 pH 控制仪设定为 6.5、4.5 和 2.5,营养循环液温度恒定于 30°C .

1.4 分析方法

采用深圳逸云天电子有限公司 PTM400 硫化氢检测仪检测 H_2S 的浓度;采用戴安公司 (DIONEX) ICS2000 离子色谱仪检测营养循环液中 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 的浓度[12];采用 Agilent1200 高效液相色谱测定填料中的单质 S 含量[13];采用荷兰菲利普 Philip XL-30-ESEM 环境扫描电镜观察填料上的菌群形态和组成情况;采用尼康荧光倒置显微镜测定填料中菌落数;采用美国 Bio-rad 变性梯度凝胶电泳 (DGGE) 观察填料上的生物群落结构;采用上海宏宇环保应用研究所 DP-2000 数字压力计测定填料压降.

2 结果与讨论

2.1 PTBTF 系统的挂膜启动

挂膜启动是生物滴滤塔运行过程中的必要步骤[14],挂膜时间的长短直接影响生物滴滤塔的应用. 去除效率是直接体现生物滴滤塔净化性能的因素,也是衡量挂膜启动完成的关键指标[15]. 本实验以 H_2S 为微生物生长的唯一硫源及能源对 PTBTF 系统进行挂膜,PTBTF 系统对 H_2S 去除率的变化情况如图 2 所示. 挂膜启动初期 (进口浓度维持在 $100\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$),PTBTF 对 H_2S 没有显著的净化效果. 第 5 d, H_2S 去除率逐渐升高,第 8 d 的去除率达到 92.3%. 此后尽管提高进口 H_2S 浓度,而 PTBTF 系统仍能维持较高的净化性能. 第 14 d,当 H_2S 浓度为 $188.6\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、EBRT 为 28 s 时,PTBTF 对 H_2S 的去除率达到 100%. 这说明填料上已附着较多的 H_2S 降解菌,PTBTF 系统的挂膜启动已经基本完成. 此后虽然逐步提高 H_2S 浓度至 $500\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 并缩短 EBRT 为 17 s,但去除率一直稳定在 100%.

2.2 PTBTF 系统的稳定运行

反应器挂膜完成后,考察 PTBTF 系统在进口

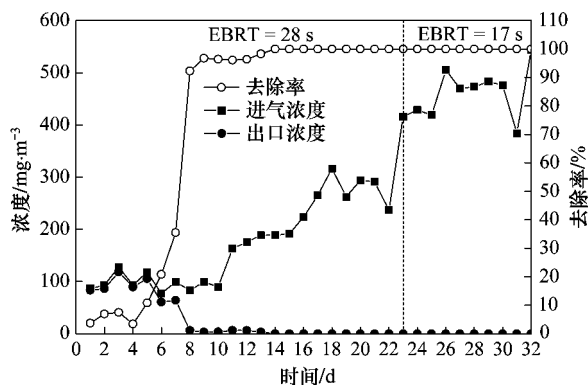


图 2 挂膜期间 PTBTF 的净化性能

Fig. 2 Performance of PTBTF during start-up stages of operation

H_2S 浓度 $400 \sim 1\,000\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、EBRT 分别为 14、8、4 s 的条件下的运行情况,结果如图 3 所示. 当进口浓度为 $600\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右、EBRT 为 14 s 时, H_2S 去除率始终维持在 100%;当突然提高浓度至 $800\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上时 (64 ~ 80 d), H_2S 去除率稳定在 99.9% 以上. 从第 80 d 开始 EBRT 缩短至 8 s, H_2S 浓度控制在 $500\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右,PTBTF 系统对 H_2S 去除率达 99.7% 以上. 进一步缩短其 EBRT 至 4 s, H_2S 去除率下降至 91.4% (第 101 d),但其去除负荷达到 $351.9\text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$;经过 26 d 的适应调整后, H_2S 去除率提高至 99% 以上,第 150 d 的去除负荷达到 $475.8\text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$.

上述结果表明,PTBTF 系统对 H_2S 有较好且稳定的去除效果,在较小的 EBRT (4 s) 和较高的进口浓度 ($500\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 下, H_2S 去除率仍能维持在 99%. 然而,不同条件下 PTBTF 系统各填料层分别去除 H_2S 的相对贡献不尽相同. 由图 4 可见,当 EBRT 为 14 s 或 8 s 时,进入 PTBTF 系统中的 H_2S 主要在下层和中层填料层去除,上层填料层的去除负荷较小. 当缩短停留时间至 4 s 时 (第 100 d 后),上层填料层对 H_2S 去除负荷的贡献逐渐增加;随着反应器的持续运行,下层和中层填料层的去除负荷逐步提高,自第 128 d 开始,上述两填料层对 H_2S 的净化贡献重新占 90% 以上. 在进口浓度相当条件下,EBRT 直接决定了 H_2S 的进气负荷. 综上所述,各层填料层对 H_2S 的去除贡献随着进气负荷的波动呈较大的变化.

PTBTF 系统在挂膜完成初期时总压降维持在 $10\text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右,随着系统的运行,压降不断升高. 微生物的生长及硫单质的累积降低了传质效率并引起了压降增加[16]. 第 32 d 后,将 EBRT 由 17 s 缩短

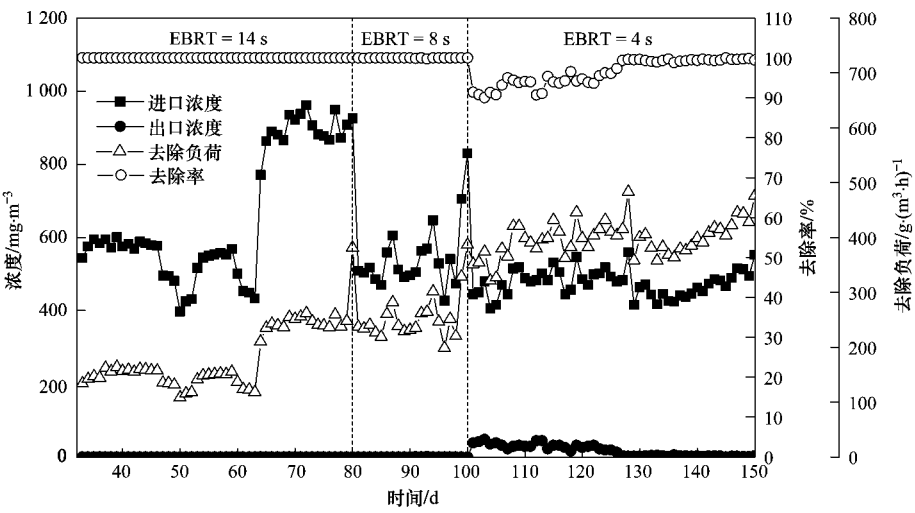


图3 PTBTF 的长期运行性能考察
Fig. 3 Long-term performance of PTBTF

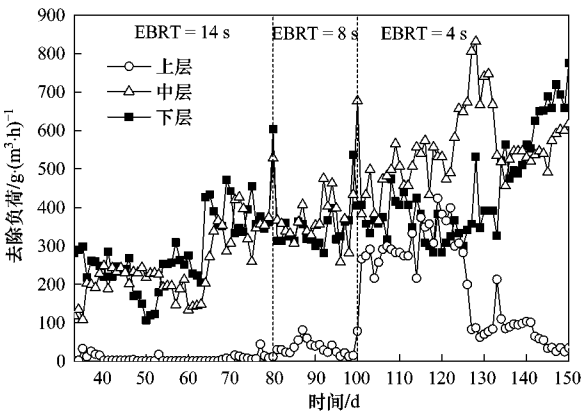


图4 不同EBRT条件下各层去除负荷变化情况
Fig. 4 Elimination capacity of each layer under various EBRTs

至 14 s 时,PTBTF 系统压降由 $10 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ 升至 $20 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$,系统运行至 80 d 压降升至 $38 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$;第 80 d 后,将 EBRT 由 14 s 缩短至 8 s 时,气体流速的突然增大导致总压降瞬时升至 $123 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$,PTBTF 系统运行至 100 d 压降升至 $258 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$;第 100 d 后,将 EBRT 由 8 s 缩短至 4 s 时,总压降已达 $435 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$,尤其是下层填料层远高于中层与上层,且去除负荷亦不稳定.故于 124 d 对下层填料进行反冲,3 d 后系统的净化性能又得以恢复, H_2S 去除率达到 99% 以上.

本研究同时考察了普通生物滴滤塔(填料层高 600 mm,不分层;pH 4.5;其它参数与 PTBTF 相同)净化 H_2S 的性能,发现该系统的挂膜启动时间较长,净化效率不稳定(70 ~ 100%),EBRT 或 H_2S 浓

度的变化显著影响去除效果.普通生物滴滤塔长期运行后,填料层的堵塞致使气-液传质受限,代谢产物过量累积,微生物活性降低,因而普通生物滴滤塔的运行性能不甚理想. PTBTF 系统较好地解决了上述问题.

众所周知,高效降解 H_2S 的硫杆菌等微生物在 pH 4.5 左右活性较高,然而若使降解过程中营养循环液 pH 稳定,需要投入大量的碱液,致使处理成本显著增加.在低 pH 值(如 pH 2.5)或自然 pH 条件下驯化的微生物能有效降解 H_2S 就显得颇为经济;在进气负荷 $< 200 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ 时,下层填料层的去除率达 50% 以上.与进口废气相比,进入中层填料层(pH 4.5)的 H_2S 浓度已大大降低,因而碱液的用量明显减少,污染物在该层得到高效甚至完全去除.然而当进气负荷 $> 300 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ 时, H_2S 经下层及中层填料层去除后,仍有约 10 ~ 30% 需要第三层(上层)填料层(pH 6.5)予以进一步净化,由于此时 H_2S 浓度已较低,控制营养循环液 pH 6.5 所耗的碱液用量较少,部分微生物于此 pH 条件下降解 H_2S 的活性也较高;更重要的是化工、制药行业恶臭性废气虽以 H_2S 为主要成分,但往往还存在甲硫醇、甲硫醚、四氢呋喃等挥发性物质(VOCs)的污染,pH 6.5 的上层填料层更适宜于对该类 VOCs 的净化.综上所述,该 PTBTF 工艺不仅能确保高浓度 H_2S 得到高效且稳定的净化,而且充分考虑了运行成本,同时也能实现 H_2S 共存污染物的降解.

2.3 PTBTF 系统对 H_2S 的去除负荷

一般认为 H_2S 的降解分 2 个阶段^[17]:一是 H_2S 从气相扩散至生物膜表面,二是 H_2S 在生物膜内被微生物降解.故 H_2S 的降解速率主要受传质速率和微生物降解速率控制.当 H_2S 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,去除负荷增加,但去除率稳定.而当 H_2S 负荷大到一定程度时,微生物的降解速率就成为控制因素,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.

不同条件下的 H_2S 去除负荷变化趋势如图 5 所示.当进口浓度较低时,PTBTF 系统对 H_2S 的去除率可达到 100%.同一 EBRT 下,去除负荷随着进口浓度的增大而增大.进口浓度进一步提高后,去除率逐渐降低,去除负荷非线性增加.然而不同 EBRT 下的去除负荷也存在一最大值.当 EBRT 为 3.3 s 时,进口负荷为 $2\,429.0\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ (进口浓度 $2\,242.4\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),PTBTF 系统的最大去除负荷为 $1\,557.0\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$,此时对应的 H_2S 去除率为 64%;当 EBRT 为 4、5 和 6 s 时,PTBTF 系统的最大去除负荷分别为 $1\,161.7$ 、 $1\,445.0$ 和 $1\,342.4\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$.该结果表明,PTBTF 系统对 H_2S 的去除能力非常大.Gabriel 等^[18]用生物滴滤床处理污水厂 H_2S 废气的最大去除负荷为 $30\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$;Kraakman 等^[19]处理含高浓度 H_2S 废气的去除负荷为 $100\sim150\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$;谢维民等^[20]利用高效填料塔生物反应器处理制药废水处理厂含硫臭气,最高去除负荷达到 $204\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$;褚淑祎等^[17]利用生物法处理高浓度 H_2S 废气的现场实验,其去除负荷为 $205\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$;Cha 等^[21]利用装填有固定化细胞的三相流化床净化 H_2S 废气,最高去除负荷达到 $254\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$;Lee 等^[22]将 *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11 接种于以多孔陶粒为载体的生物滤池中,其对 H_2S 的最大去除负荷为 $670\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$.

在保证 H_2S 去除率 $\geq 90\%$ 的前提下,当 EBRT 为 3.3 s 时,PTBTF 系统的最大去除负荷为 $722.4\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$,此时对应的 H_2S 去除率为 90.0%;当 EBRT 为 4、5 和 6 s 时,PTBTF 系统的最大去除负荷分别为 798.0、982.1 和 $1\,019.0\text{ g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$,此时对应的 H_2S 去除率分别为 90.0%、90.7%和 90.4%.因此,本研究的 H_2S 去除负荷为迄今文献报道的最高值,这无疑对今后的工

程应用有较高的指导意义.PTBTF 系统由于各填料层分别喷淋,故营养循环液的分布比较均匀,微生物生长良好;而且填料不易堵塞,气-液-生物相的传质得到增强.此外,中、下层填料层相对较低的 pH 有利于 H_2S 的高效净化,且 pH 的在线自动控制系统可保证 PTBTF 系统内的微生物在氧化 H_2S 的过程中始终处于较稳定的环境以保持较高的降解活性.这是因为营养循环液 pH 的剧烈变化对于反应器具有明显的不良影响^[23],pH 的稳定对于反应器的稳定运行具有重要的意义,pH 的剧烈变化对反应器的冲击需要很长时间才能恢复.本研究 PTBTF 系统中营养循环液 pH 的稳定是其高效净化 H_2S 的关键之一.

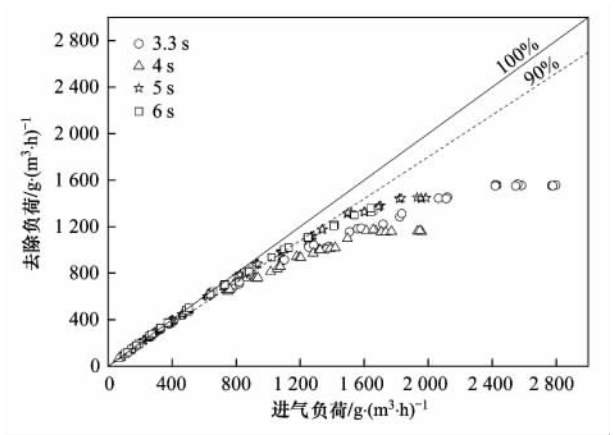


图 5 不同停留时间下去除负荷随进口负荷的变化
Fig.5 Elimination capacity versus inlet concentration for various EBRTs

2.4 PTBTF 系统的微生物相

2.4.1 微生物数量测定

填料表面的微生物量也是衡量滤塔性能的一个重要参数^[24].实验期间定期取填料,利用荧光显微镜对生物膜进行菌落计数.图 6 是 PTBTF 系统在挂膜启动及稳定期填料层生物膜菌落数随时间变化情况.从中可知,在挂膜初始阶段微生物数量变化明显,到第 8 d PTBTF 系统上层、中层和下层菌落数(以干填料计,下同)由开始时的 5.38×10^5 、 6.46×10^5 和 $6.99\times10^5\text{ 个}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别增加到 1.61×10^6 、 3.77×10^6 和 $2.42\times10^7\text{ 个}\cdot\text{g}^{-1}$,到第 15 d PTBTF 系统上层、中层和下层菌落数分别增加到 3.23×10^6 、 3.57×10^8 和 $8.39\times10^8\text{ 个}\cdot\text{g}^{-1}$,其后基本保持稳中有升的趋势.第 125 d 的 PTBTF 系统上层、中层和下层分别菌落数达到了 1.29×10^7 、 5.47×10^8 和 $1.07\times10^9\text{ 个}\cdot\text{g}^{-1}$.

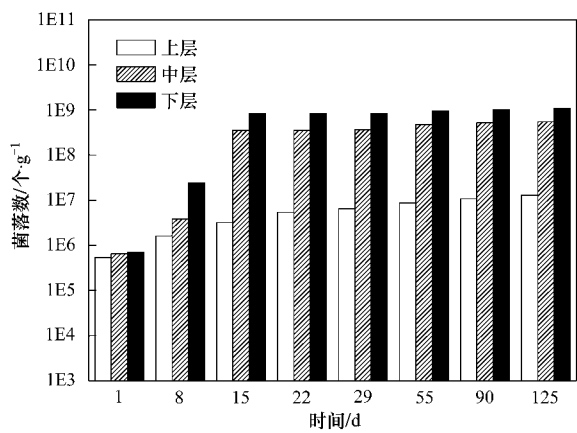


图 6 菌落数随时间的变化
Fig.6 Microbial count versus time during start-up and steady-state operation

2.4.2 微观结构观察

第 110 d 时,提取 PTBTF 系统填料进行电镜扫描(SEM)分析,结果如图 7 所示. 填料上附着有大量的微生物,但不同填料层的优势菌群明显不同:上层以杆菌为主,中层以杆菌和丝状菌为主,下层以丝状菌为主. 造成上述现象的原因可能是各填料层的 pH 不同(pH 6.5、4.5、2.5),细菌(如杆菌)适宜生长于偏中性的环境,但在酸性条件下难以存活,而丝状真菌则相反^[25].

一般认为 H₂S 在生物滴滤塔内的降解主要由自养硫杆菌完成^[26],也有极少数降解 H₂S 的异养菌报道^[27]. 伍永钢等^[26]通过 2 种途径减去喷淋液中的碳源并未影响 H₂S 的去除率,这进一步表明生物滴滤塔中 H₂S 的净化主要由自养菌完成. 本研究对

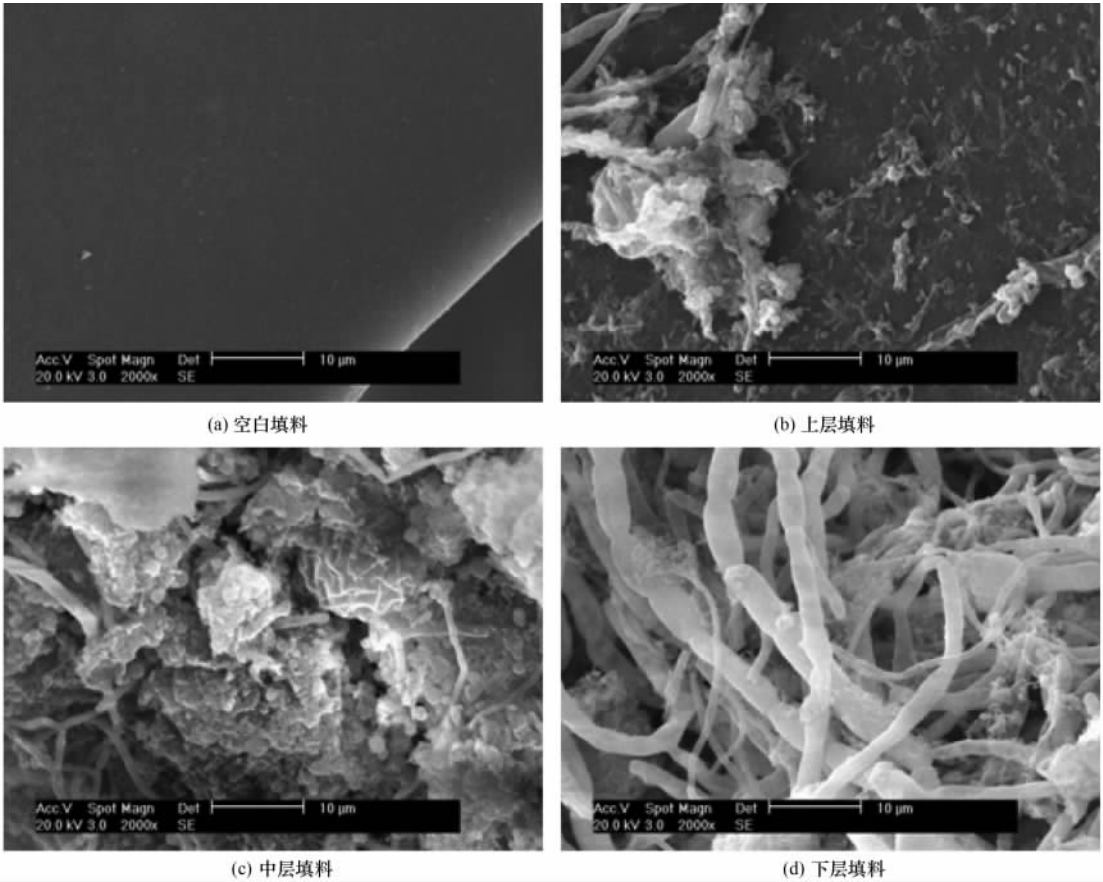


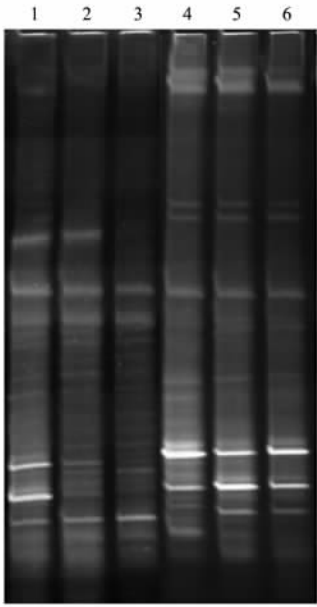
图 7 挂膜前后 PTBTF 填料生物膜电镜照片(×2 000 倍)
Fig.7 SEM micrographs of packing carriers before and after biofilm formation(×2 000)

PTBTF 系统填料进行电镜扫描(SEM)分析,以及稳定运行的 PTBTF 系统中营养液成分不含有碳源,进一步验证了上述结论,从而可知 PTBTF 系统对 H₂S 的净化也主要由自养菌完成.

2.4.3 生物群落结构分析

采用 PCR-DGGE 研究了 PTBTF 系统处理 H₂S 废气的微生物群落结构演替规律,结果如图 8 所示. 与运行初期(30 d)相比,稳定期(110 d)的 PTBTF

系统上、中、下填料层的条带均发生了显著变化,部分条带变淡或消失,部分条带亮度增加,同时各泳道还出现了新的条带.这说明填料生物膜各种群在不同运行时期的生物种类及数量存在较大差异,PTBTF 系统运行过程中微生物种群演替较显著,条带的变化很可能与 H_2S 降解的相关菌群发育有关.值得一提的是,三填料层各自的条带也有差异,这可能与每层营养液的 pH 值不同有关,造成了 H_2S 降解菌群的特异性分布.



1. 初期上层; 2. 初期中层; 3. 初期下层; 4. 稳定期上层; 5. 稳定期中层; 6. 稳定期下层

图 8 挂膜前后 PTBTF 填料生物膜 DGGE 指纹图谱
Fig. 8 DGGE fingerprints of PCR-amplified 16S rDNA gene of packing carriers before and after biofilm formation

2.5 H_2S 的主要降解产物

本研究对 H_2S 的主要产物进行了初步分析. 由于营养循环液以 3 d 为一周期更换一次,故连续 4 d (第 110 ~ 113 d) 监测一周期内营养循环液中 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 浓度变化情况. 由图 9 可见,下层营养循环液中 SO_4^{2-} 累积量最高,这是因为下层填料中微生物去除 H_2S 的量相对较多. 三层循环液中的 S^{2-} 及 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度均低于仪器检出限,而 SO_3^{2-} 有少量的累积 ($3 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). SO_3^{2-} 虽然是自然界中一种常见的无机硫化合物,但仅有少数文献报道其为 H_2S 微生物代谢的产物^[28,29]. PTBTF 系统下层营养循环液的 SO_3^{2-} 浓度相对较低(数据略),这可能与下层营养循环液中的较低 pH 值(pH 2.5)有关, SO_3^{2-} 在酸性条件下可能更容易被还原为 S 单质.

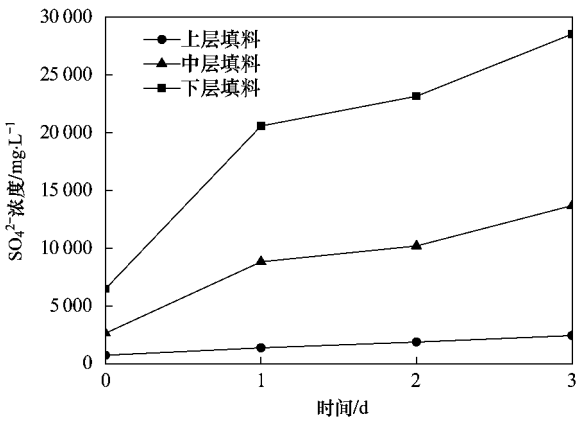


图 9 PTBTF 各层营养液中 SO_4^{2-} 浓度变化情况
Fig. 9 Different concentrations of SO_4^{2-} in culture solution for each layer of PTBTF

在 110 d 时,取上、中、下三填料层的填料,经氯仿溶解后以高效液相色谱测定 S 单质含量,其含量(以干填料计)分别为 8.4、19.5 和 $22.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 下层填料中 S 单质累积量最高,这是因为该填料层去除 H_2S 的量相对较多;此外,微生物降解相对高浓度的 H_2S 会生成大量的 SO_4^{2-} (图 9),该产物的不断累积又影响了 S 单质的进一步转化,同时微生物在低 pH 值条件下降解 H_2S 可能更倾向于生成 S 单质^[30].

3 结论

- (1) 设计了一种营养循环液分层喷淋、各层 pH 差异性控制的 PTBTF 系统,以 H_2S 为微生物生长的唯一硫源及能源,系统于 14 d 完成挂膜.
- (2) PTBTF 系统对 H_2S 有较好的去除效果. 在保证 H_2S 去除率 $\geq 90\%$ 的前提下,当 EBRT 为 3.3 s 时,PTBTF 系统的最大去除负荷为 $722.4 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$,此时对应的 H_2S 去除率为 90.0%;当 EBRT 为 4、5 和 6 s 时,PTBTF 系统的最大去除负荷分别为 798.0、982.1 和 $1019.0 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$,此时对应的 H_2S 去除率分别为 90.0%、90.7% 和 90.4%. 上、中、下三层填料对 H_2S 去除率的贡献随进气负荷的波动呈显著变化;pH 分别为 4.5 和 2.5 的中层及下层填料层对 H_2S 去除负荷相对较高.
- (3) 填料生物膜菌落数分析表明,在启动阶段 PTBTF 系统微生物数量增长明显,其后基本保持稳中有升的趋势. 随着系统的稳定运行,填料上的生物群落随着原条带的逐渐消失或变亮、新的特异性条

带的出现而呈一定的规律演替. 通过扫描电镜观察, 发现上、中、下三层填料层的优势菌分别为杆菌、杆菌兼丝状菌、丝状菌.

(4) H_2S 降解后的主要产物为 SO_4^{2-} 和 S 单质.

参考文献:

- [1] Syed M, Soreanu G, Falletta P, *et al.* Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes-A review [J]. Canadian Biosystems Engineering, 2006, **48**:1-14.
- [2] Mahmood Q, Zheng P, Cai J, *et al.* Sources of sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal [J]. Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 2007, **8**(7):1126-1140.
- [3] Sercu B, Núñez D, Langenhove V H, *et al.* Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, **90**(2):259-269.
- [4] Kuo J, Coxh H J, Deshusses M A, *et al.* Odor and volatile organic compound treatment by biotrickling filters: pilotscale studies at hyperion treatment plant [J]. Water Environment Research, 2002, **74**:557-560.
- [5] 羌宁, 吴志超, 麦穗海. 生物法去除 H_2S 恶臭设备的现场工业化试验研究 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, **33**(5):640-643.
- [6] Chen J M, Jiang L Y, Sha H L. Removal efficiency of high-concentration H_2S in a pilot-scale biotrickling filter [J]. Environmental Technology, 2006, **27**(7):759-766.
- [7] Van den Bosch P, Fortuny-Picornell M, Janssen A. Effects of methanethiol on the biological oxidation of sulfide at natron alkaline conditions [J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(2):453-459.
- [8] Bailon L, Nikolausz M, Kastner M, *et al.* Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters [J]. Water Research, 2009, **43**(1):11-20.
- [9] Popat S C, Deshusses M A. Reductive dehalogenation of trichloroethene vapors in an anaerobic biotrickling filter [J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(20):7856-7861.
- [10] Gonzalez-Sanchez A, Revah S, Deshusses M A. Alkaline biofiltration of H_2S odors [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(19):7398-7404.
- [11] American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [R]. Washington: APHA, 1998.
- [12] Bak F, Scheff G, Jansen K H. A rapid and sensitive ion chromatographic technique for the determination of sulfate and sulfate reduction rates in freshwater lake sediments [J]. FEMS Microbiology Letters, 1991, **85**:23-30.
- [13] Molly M, Robert J. Extraction and quantitative analysis of elemental sulfur from sulfide mineral surfaces by high-performance liquid chromatography [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**:4651-4655.
- [14] Michaud S, Bernet N, Buffiere P, *et al.* Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactors [J]. Water Research, 2002, **36**:1385-1391.
- [15] 倪建国, 吴成强, 朱润晔, 等. 生物滴滤塔反硝化净化 NO 废气的启动 [J]. 中国环境科学, 2008, **28**(5):444-448.
- [16] Jin Y M, Veiga M C, Kennes C. Co-treatment of hydrogen sulfide and methanol in a single-stage biotrickling filter under acidic conditions [J]. Chemosphere, 2007, **68**(6):1186-1193.
- [17] 褚淑祯, 陈建孟, 沙昊雷, 等. 生物法处理高浓度 H_2S 废气的现场试验 [J]. 环境科学, 2006, **27**(3):431-436.
- [18] Gabriel D, Deshusses M A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filter for H_2S emission control [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 2003, **100**(11):6308-6312.
- [19] 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]. California: Los Angeles, 1998. 91-98.
- [20] 谢维民, 张兰河, 汪群慧, 等. 高效填料塔生物反应器处理制药废水处理厂含硫臭气 [J]. 环境科学, 2003, **24**(6):74-78.
- [21] Cha J M, Shin H J, Roh S H, *et al.* Hydrogen sulfide removal by immobilized *Thiobacillus novellas* on SiO_2 in a fluidized bed reactor [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2007, **17**(2):320-324.
- [22] Lee E Y, Lee N Y, Cho K S, *et al.* Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11 [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, **101**:309-314.
- [23] 伍永钢, 任洪强, 丁丽丽. 新型聚乙烯填料生物滴滤床净化硫化氢气体运行特征 [J]. 环境科学, 2010, **31**(7):1451-1456.
- [24] Mathur A K, Majumder C B. Biofiltration and kinetic aspects of a biotrickling filter for the removal of paint solvent mixture laden air stream [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**:1027-1036.
- [25] 李琳, 刘俊新. 细菌与真菌复合作用处理臭味气体的试验研究 [J]. 环境科学, 2004, **25**(2):22-26.
- [26] 伍永钢, 任洪强, 丁丽丽, 等. 新型聚乙烯填料生物滴滤床净化硫化氢气体的启动研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(12):2396-2400.
- [27] 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, **43**:1043-1050.
- [28] Chung Y C, Huang C, Tseng C P. Biodegradation of hydrogen sulfide by a laboratory-scale immobilized *Pseudomonas putida* CH11 biofilter [J]. Biotechnology Progress, 1996, **12**(6):773-778.
- [29] Duan H, Yan R, Koe L C C, *et al.* Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H_2S biotrickling filtration [J]. Chemosphere, 2007, **66**(9):1684-1691.
- [30] Jin Y M, Veiga M C, Kennes C. Effects of pH, CO_2 , and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, **92**(4):462-471.