

高效填料塔生物反应器处理制药废水处理厂含硫臭气

谢维民^{1,2}, 张兰河¹, 汪群慧^{1*}, 陈宏钧¹, 夏波¹ (1. 哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150090, E-mail: wangqh59@hit.edu.cn; 2. 上海百事德环保工程有限公司)

摘要: 采用装有特制 ZX01 型填料的生物反应器, 对某药厂废水处理厂产生的含硫臭气进行了近 4 个月的连续脱臭试验. 结果表明: 该填料塔生物反应器的最大容积负荷 $N_V \leq 204 \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 时, H_2S 去除率接近 100%, H_2S 代谢产物主要以 SO_4^{2-} 为主. 采用少量含 N、P 等营养物的二次沉淀池出水为喷淋水, 其最适喷淋率为 $3.56 \text{L}/(\text{L} \cdot \text{d})$. 该填料塔有较强的抗负荷冲击能力, 塔内阻抗低, 无堵塞现象, 无需经常进行反冲洗, 可长期稳定运行.

关键词: 生物反应器; 恶臭; 硫化氢; 脱除; 填料

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-05-0074

The Treatment of Odor Containing Hydrogen Sulfide Released in the Wastewater of Pharmaceutical Factory by High Efficient Bio-reactor with the Packed Stuffing

Xie Weimin^{1,2}, Zhang Lanhe¹, Wang Qunhui^{1*}, Chen Hongjun¹, Xia Bo¹ (1. Department of Environmental Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China E-mail: wangqh59@hit.edu.cn; 2. Best Environmental Engineering Co., Shanghai, China)

Abstract: The removal experiment of odor containing hydrogen sulfide (H_2S) from sewage disposal plant of pharmaceutical factory was carried out continuously by biological deodorization reactor packed with ZX01 stuffing. The results suggested that removal efficiency of hydrogen sulfide was nearly 100% and metabolism products of H_2S was mainly composed of SO_4^{2-} , when the maximum influent load of the bio-reactor was $204 \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. When effluent waste water from second setting pit was used as spray water which containing a small quantity of nitrogen, phosphorus and other elements, the optimum volume of spray water was $3.56 \text{L}/(\text{L} \cdot \text{d})$. The bio-reactor had stronger ability to resist shock of high concentration load. The bio-reactor was not blocked during experiment of six months in which resistance was maintained at lower value, therefore, the bio-reactor need not carry out a back washing frequently, and it can be operated steadily for long term.

Keywords: bio-reactor; odor; hydrogen sulfide; removal; stuffing

生产青霉素及头孢等药品的排水中通常含有较多的硫系物质, 在某制药公司的废水处理厂, 这些含有较高浓度硫系成分的废水在水解酸化池产生大量以 H_2S 为主的难闻臭气, 危及周围居民身体健康. 笔者等对该制药公司废水处理厂的恶臭污染进行了调研和处理, 并在恶臭发生源现场进行了中试处理试验. 恶臭处理技术有燃烧法、洗净法、吸附法、脱臭剂法、生物脱臭法等^[1,2]. 生物脱臭法因其投资少、运行费用低、性能可靠、易于管理、处理效果好、二次污染小等特点而成为近年来脱臭的主要方法^[3,4].

在欧美、日本等国家, 该技术被越来越广泛地应用到实际工程中, 国内亦有许多应用生物法治理硫化氢的研究报道, 但系统地应用研究和有效成型设备的研制则尚少^[5-8].

本文采用特制的 ZX01 型填料, 作为微生物的载体, 通过合理选择生物接种污泥, 并进行

基金项目: 哈尔滨市科学技术计划项目资助(2002AA4CS087)

作者简介: 谢维民(1957~), 男, 博士, 教授, 主要从事环保设备及生物反应器的研究.

收稿日期: 2002-12-04; 修订日期: 2003-04-07

* 通讯联系人

一定的驯化处理后导入塔内制得高效填料塔生物反应器,在取得小试结果的基础上,于 2002-05 至 2002-10 在某药厂废水处理厂水解酸化池和高浓度泵房进行了连续脱臭试验.特别对该生物反应器在现场的运行工艺参数、抗冲击负荷能力以及工作寿命等进行了详细考察,为生物反应器的优化设计及管理运行条件的确定提供了科学依据.

1 实验方法与装置

1.1 臭气成分

现场处理的臭气源为药厂废水处理厂低浓度水解酸化池和高浓度泵房.臭气成分分析的结果表明(表 1),该厂产生的臭气物质主要是 H_2S .

表 1 废水处理厂水解酸化池和高浓度泵房臭气中的主要成分

Table 1 Major component of odor in high concentration pump house and hydrolyzation pit

水解池		高浓度泵房	
成分	平均浓度/ $mg \cdot m^{-3}$	成分	平均浓度/ $mg \cdot m^{-3}$
CH_4	270.41	CH_3COCH_3	14110.31
CH_3COCH_3	612.00	乙酸乙酯	9109.90
乙酸乙酯	326.30	乙酸丁酯	微量
乙酸丁酯	580.60	C_4H_9OH	1479.10
H_2S	101.82	H_2S	854.25

1.2 脱臭装置

脱臭装置由上海百事德环保工程有限公司提供,最大日处理气体量为 $240 m^3$.整个系统采用全自动控制,有电磁阀控制喷水系统及喷水频率.该装置的核心部分为填料塔($\varnothing 300 mm \times 1650 mm$),用有机玻璃制成,有效容积为 80L,内填 ZX01 型特制填料.为了实验和分析方便,将填料塔分为 S1、S2 和 S3,3 段高度分别为 $H_{S1} = 270 mm$, $H_{S2} = 452 mm$, $H_{S3} = 340 mm$,在 3 个取样口 S1、S2 和 S4 取样(S3 和 S4 之间无填料,故 2 处气体试样视为等同).含 H_2S 气体由泵(B1)抽入缓冲罐(T3)中,再经气体流量计(F1)从底部(AD)进入生物填料塔,经填料层过滤后,由上部出口(S4)排放.储水罐(T2)中的液体通过重力作用自流到缓冲箱(T1),由离心

水泵(B2)经过滤器内填料层上方设置的喷水装置(WD1 和 WD2),定期向填料层喷洒添加营养盐的自来水或该废水厂二次沉淀池出水,为微生物提供养料和液相环境,喷淋出水由塔底部 V1 排出.试验的工艺流程见图 1.

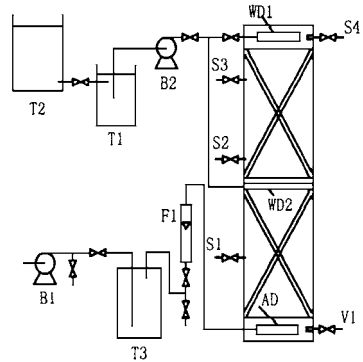


图 1 生物脱臭试验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of the biological deodorization reactor

1.3 主要分析项目及方法

H_2S 采用检知管法:检知管由北京劳动保护研究所科技发展公司提供.检测范围:低浓度 $0 \sim 50 mg/m^3$, $3 \sim 75 mg/m^3$, $30 \sim 300 mg/m^3$;中浓度 $75 \sim 1500 mg/m^3$;高浓度 $150 \sim 3000 mg/m^3$, $300 \sim 7500 mg/m^3$. SO_4^{2-} 采用铬酸钡分光光度法;硫化物采用碘量法, SO_3^{2-} 采用碘量法;TN 采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;TP 采用过硫酸钾消解-氯化亚锡还原光度法.其它项目,如 pH 值、温度等,均按有关的环境监测标准定时采样分析^[9,10].

2 实验结果与讨论

2.1 进气负荷对 H_2S 去除率的影响

在进气流量为 $9 m^3/h$,喷淋水量为 $12.58 L$ 的条件下,考虑了 H_2S 进气浓度对去除率的影响.表 2 显示了 S1、S2、S4 3 个出气口的 H_2S 出气浓度和去除率.

由表 2 可知,当 H_2S 进气浓度 $\leq 1700 mg/m^3$ 时, S4 出口浓度 $\leq 6 mg/m^3$.此时,填料塔的最大容积负荷 N_V 为 $204 g/(m^3 \cdot h)$, H_2S 去除率 $\geq 99.65\%$.废水处理厂高浓度泵房的 H_2S 浓度一般低于 $1350 mg/m^3$ (当废水处理厂运行不

正常时才出现 H_2S 进气浓度大于 $1350 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的情况), 水解酸化池的 H_2S 浓度一般低于 $400 \text{ mg}/\text{m}^3$, 故本研究所用脱臭装置对臭气中 H_2S 的去除率能达到近 100% . 表 2 还表明, 填料高度对 H_2S 去除效果的影响, S1 段的高度虽然只有总塔高度的 22.64% , 但 H_2S 去除率是

表 2 不同进气浓度时 H_2S 去除效果

Table 2 Removal efficiency of hydrogen sulfide at various influent concentration

进气 H_2S		出气 H_2S 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$			去除率/ $\%$		
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	容积负荷/ $\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$	S1 口	S2 口	S4 口	S1 段	S2 段	S4 段
20	2.4	0	0	0	100	100	100
90	10.8	5	0	0	64.44	100	100
180	21.6	10	0	0	94.44	100	100
240	28.8	20	2	0	91.67	99.17	100
280	33.6	25	4	0	91.07	98.57	100
310	37.2	30	5	0	90.32	98.39	100
360	43.2	35	5	0	90.28	98.61	100
450	54	45	7	0	90	98.44	100
900	108	92	10	0	89.78	98.89	100
1000	120	103	12	0	89.70	98.80	100
1350	162	140	13	0	89.63	99.04	100
1700	204	250	70	6	85.29	95.88	99.65
2400	288	880	460	200	63.33	80.83	91.67
6000	720	4700	4000	3600	21.67	33.33	40.00
10500	1260			6000			42.86

总塔的 85% 以上.

微生物对 H_2S 的氧化分解过程为:

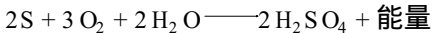
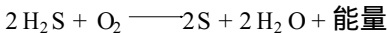


图 2 表明, 随进气容积负荷增加, 排水中 SO_4^{2-} 浓度上升, pH 值下降, 塔内黄色固体颗粒甚少, 说明该塔 H_2S 代谢产物主要以 SO_4^{2-} 为

主. 硫氧化菌有中性、酸性和嗜酸性多种, 当填料塔在低 pH 值下运行较长时间后, 塔内的硫氧化菌处于嗜酸性和酸性细菌优势态. 因此, 在低 pH 环境下, 硫氧化菌有较强的 H_2S 去除能力.

进气容积负荷小于 $204\text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 去除效率接近 100% . 进气容积负荷为 $204\text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, SO_4^{2-} 浓度达到最大值, 去除率开始下降, 硫氧化菌已达到最佳脱臭效果.

2.2 填料塔抗冲击负荷变化的能力

本研究所用填料塔式生物反应器在现场连续运行了 4 个月 (2002-05-12 ~ 2002-09-11). 由高浓度泵房连续运行的实验数据 (图 3) 可知, 现场发生的 H_2S 浓度不稳定, 有时连续近 30h 进气浓度高达 $9000 \sim 11000 \text{ mg}/\text{m}^3$, 此时, 对 H_2S 的去除率只能达到 40% 左右, 出气 H_2S 浓度已达到 $5000 \sim 6500 \text{ mg}/\text{m}^3$. 当 H_2S 进气浓度回落到 $1350 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下时, 生物填料塔的运行也随即恢复到正常状态, H_2S 去除率仍可接近 100% , 出口 S4 几乎检测不出 H_2S . 上述结果证实了该填料塔式生物反应器有很强的耐冲击负

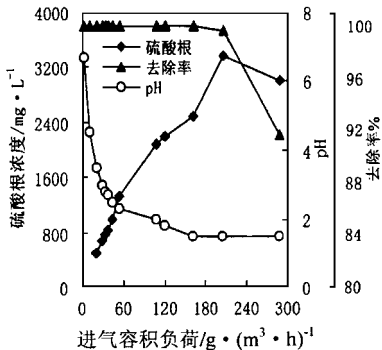


图 2 不同容积负荷下硫酸根离子浓度与去除率的变化值

Fig. 2 The values of sulfate and removal efficiency at different influent load of H_2S

荷能力,有良好的适应性和稳定性.

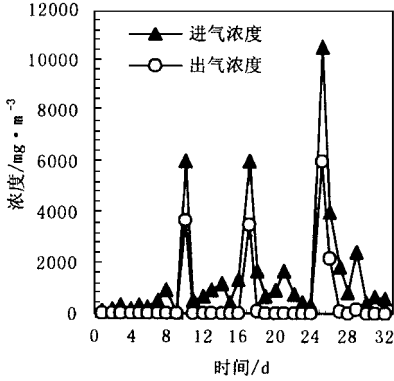


图 3 高浓度泵房连续脱臭实验 (2002-08-03 ~ 2002-09-11)

Fig. 3 Operational properties of continuous deodorization in the high concentration pump house

另一方面,现场 H₂S 浓度有时连续 15d 低于 15 mg/m³,甚至 2~3d 完全无 H₂S 供给.但一旦恢复供给后,去除率仍能很快接近 100%(图 4).这种微生物对再启动操作状态的适应性缘于:①在无 H₂S 供给时生物量基本无损失;②存留在颗粒中的养分使微生物代谢活性能维持更长的时间.

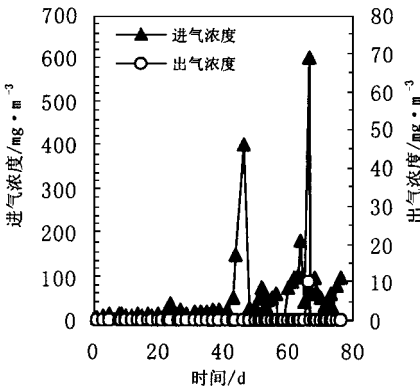


图 4 水解酸化池连续脱臭实验 (2002-05-12 ~ 2002-08-02)

Fig. 4 Operational properties of continuous deodorization in the hydrolyzation pit

在实际应用中,高浓度泵房和水解酸化池产生的臭气与部分空气混合后,其浓度低于 300 mg/m³,经高效填料塔处理后,可以达到国

家要求的排放标准.

2.3 喷淋操作对去除率的影响

微生物(或其产生的酶)是硫化物脱除反应的催化剂,如何在填料塔的运转中保持微生物的脱臭活力,是生物脱臭工艺的关键.通过喷淋操作,一方面补充微生物生长所需的营养物质,另一方面将反应生成的 SO₄²⁻, S⁰ 等产物冲洗排出,改善填料塔内的微生物生长环境,保证脱 H₂S 反应向正方向进行.

从经济角度出发,更应该利用该污水处理厂的二次沉淀池出水作为填料塔的喷淋水.图 5 表明喷淋水量对 H₂S 去除效果的影响.在进气流量为 9 m³/h,喷淋水量 < 3.56 L/(L·d) 时, H₂S 去除率随喷淋量的增加而增加,然而,过大的喷淋量反而使 H₂S 去除率降低.原因可能是因过量的喷淋水量使生物膜表面的水膜增厚,增大了传质的阻力,从而降低微生物对气体中 H₂S 的氧化作用.另一方面,过大喷淋水的冲击,易导致生物膜脱落.

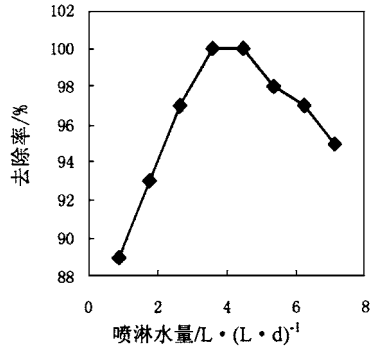


图 5 喷淋水量对硫化氢去除效果的影响

Fig. 5 The effect of volume of spray water on removal efficiency of hydrogen sulfide

高效填料塔式生物反应器在工程应用中,喷淋水溶解部分 H₂S,但水量很小,喷淋出水排至曝气池进行生化处理,可以满足实际应用的需要.

由喷淋水进出液中 COD_{Cr}、N、P 等营养物质的变化值(表 3)可知,填料塔内的微生物可吸收和利用喷淋水中的各类营养物质,4 个月连续使用二次沉淀池出水,不仅没有发生填料

塔堵塞现象,而且由于其所含各类营养成分大

省大量自来水或工业用水.

省大量自来水或工业用水.

2.4 填料塔的压降变化及工作寿命

表 3 喷淋水进出液中 COD_{Cr}、N、P 等营养物质的变化情况

Table 3 The variation of COD_{Cr}, N and P concentration in influent and effluent spray water

日期	进水/ mg·L ⁻¹			出水/ mg·L ⁻¹			利用率/ %		
	COD _{Cr}	N	P	COD _{Cr}	N	P	COD _{Cr}	N	P
2002-07-21	193.0	39.0	19.7	147	8.2	3.9	23.8	79.0	80.2
2002-07-22	622.0	35.4	19.6	222	8.5	6.2	64.3	76.0	68.4
2002-07-23	208.0	60.0	11.9	54	25.7	7.2	74.0	57.2	39.5
2002-07-24	269.0	47.0	10.5	223	21.6	5.9	17.1	54.04	43.8
2002-07-25	315.0	72.2	10.7	246	51.2	9.7	21.9	29.1	9.3
2002-07-26	144.0	20.3	4.5	65	6.9	1.2	54.8	66.0	73.3
2002-07-27	166.0	34.3	65.3	118	32.8	35.3	28.9	4.4	45.9

本研究所用 ZX01 型填料是良好的脱臭填料,其突出特点是压降低、比表面积大、微生物附着性能好,并具有较好保湿性、通气性能和填料强度等.硫化菌的代谢产物和脱落的生物膜都能及时被喷淋水冲走,不会造成塔内的堵塞,脱臭装置已正常运行了近 6 个月(包括实验室人工配置臭气,脱臭试验 2002-03-25 ~ 2002-05-11,废水处理厂现场臭气脱臭试验 2002-05-12 ~ 2002-09-11),没进行过反冲洗,塔内压降仍很低,约为 6.5 Pa/m(进气流量为 9 m³/h),尚无因微生物新陈代谢产物的生成而发生堵塞的迹象.预计在长时间内不需要反冲洗,生物反应器可长期稳定运行.

3 结论

(1) ZX01 填料塔生物反应器可以高效脱除含硫臭气,对于 1700 mg/m³ 以下的 H₂S,去除率接近 100%,填料塔最大有效容积负荷(N_V)可达到 204g/(m³·h).

(2) 填料塔具有很强的抗负荷变化能力,在连续供给较高浓度 H₂S(大于 10000 mg/m³)或较低浓度 H₂S(小于 15 mg/m³)后,一旦恢复正常供气,填料塔能很快恢复到正常状态.

(3) 适度的喷淋操作对保持生物填料塔的脱臭活性具有很大作用,本研究的最佳喷淋量为 3.56 L/(L·d).废水处理厂二次沉淀池出水可作填料塔的喷淋水,不仅可为塔内微生物提供所需的营养元素,节省工业用水和运行成本,

而且不会导致填料塔的堵塞.塔内阻抗低于 6.5 Pa/m[进气负荷 204g/(m³·h)],长时间不需要一般填料塔所需的反冲洗,生物反应器可长期稳定运行,易于实现工业化.

参考文献:

- 付钟,何品晶,李国建.恶臭的治理方法——生物脱臭法[J].环境卫生工程,1997,1:3~7.
- 杨义飞,姜安玺,谢冰.生物脱臭技术研究进展[J].环境保护科学,2001,27(105):3~6.
- 郭静,黄焱歆,王召,李敏.生物滤池与固定-悬浮填料复合式生物膜反应脱臭[J].中国环境科学,1999,19(1):59~62.
- 邵立明,何品晶.固定化微生物处理含 H₂S 气体的实验研究[J].环境科学,1999,20(1):19~22.
- Chung Ying-Chien, Huang Chihpin, Tseng Ching-ping. Removal of Hydrogen Sulphide by Immobilized *Thiobacillus* sp. Strain CH11 in a Biofilter[J]. Chem. Tech. Biotechnol., 1997,69:58~62.
- Anthony N Knobel, Alison E Lewis. A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system[J]. Water Research, 2002,36:257~265.
- Helene A Hilger, David F Cranford, Morton A Barlaz. Methane oxidation and microbial exopolymer production in landfill cover soil[J]. Soil Biochemistry, 2000,32:457~467.
- Riyad J Abu maizar, Walter Koche, Edward H Smith. Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998,60:111~126.
- 黄君礼.水分析化学,第二版[M].北京:中国建筑工业出版社,1997.139~179.
- 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法,第三版[M].北京:中国环境科学出版社,1989.252~366.