

试验研究

生物滴滤工艺处理造纸污水站臭气的工程应用研究

赵炳军¹, 戴军¹, 周珍雄², 金顺利², 孙永强²

(1.浙江景兴纸业股份有限公司, 嘉兴 314214; 2.杭州澄天环保工程有限公司, 杭州 310015)

摘要:采用生物滴滤塔(BTF),对造纸污水处理站臭气进行处理,结果表明,在气体空床停留时间(EBRT)为 14 s,循环液 pH<2 的条件下,治理后排放的硫化氢平均浓度从初始的 115.3 mg/m³ 降至 8.3 mg/m³,甲硫醚平均浓度从初始的 89.5 mg/m³ 降至 14.5 mg/m³,平均去除效率分别达到 92.8 % 和 83.8 %。系统具有较强的抗高浓度硫化氢冲击能力。

关键词:生物滴滤塔;臭气;大气污染控制

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)06-0043-04

INDUSTRIAL TREATMENT OF PAPER MANUFACTURING WASTEWATER'S ODOR GAS WITH BIOTRICKLING FILTER

ZHAO Bing-jun¹, DAI Jun¹, ZHOU Zhen-xiong², JIN Shun-li², SUN Yong-qiang²

(1.Zhejiang Jingxing Paper Joint Stock Co., Ltd, Jiaxing 310012; 2.Hangzhou Chengtian Environmental Engineering Co., Ltd, Hangzhou 310005,China)

Abstract: The application of biotreatment process in paper manufacturing wastewater's odor gas with biotrickling filter (BTF) was introduced. The results indicated that the average concentration of H₂S was decreased from 115.3 mg/m³ to 8.3 mg/m³, and dimethyl sulfide was decreased from 89.5 mg/m³ to 14.5 mg/m³. Meanwhile, the average removal rates of the above pollutants could reach up to 92.8 % and 83.8 %, respectively, when the gas empty bed residence time was 14 seconds and the pH value below 2. The BTF was flexible to handle hydrogen sulfide concentration in a large range.

Key words: Biotrickling filter; Odor gas; Air pollution control

引言

污水在污水厂处理过程中会散发出恶臭,恶臭的主要物质为 H₂S/NH₃、CH₃SH、PH₃、CH₄、脂肪族类、醛类等,这些恶臭物质的散发量取决于水中

恶臭组分的性质和浓度、水体温度、湍动程度和水面及敞开源附近的气象扩散条件。除臭方法可分为吸收吸附法和燃烧法两种,吸收吸附法又分为吸收法和吸附法两种,吸收法主要为化学法和生物法,吸附法主要为活性炭过滤法。燃烧法和活性炭法运行成本太高,一般不用在污水除臭系统中,目前较为普遍采用的方法为化学法和生物处理法。其中化学除臭法是用化学介质(如 NaOH、NaClO 或 H₂O₂)与 H₂S 等物质进行三级反应,从而

收稿日期:2013-12-20

基金项目:浙江省重大科技攻关项目(2003C13004)和浙江省自然科学基金项目(202084)资助。

第一作者简介:赵炳军(1980-),男,浙江龙游人,从事环保污染控制技术与管理。

达到除臭目的。而臭气的生物法处理是一项新型的臭气污染控制技术,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]。与传统废气治理方法相比,生物法具有投资和运行成本低、效率高、在室温下即可运行、二次污染少等优点,广泛应用于中低浓度、易生物降解的废气治理中。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, H_2S 是污水处理废气中的一种主要污染成分,它有毒、在低剂量时就对人体产生较大危害^[6]。生物滴滤塔中通过填料的水流连续循环,塔内特征微生物量大,抗污染负荷大,且具有设备少、操作简单、容易调节生长条件、填料无需更换、不易堵塞、压降较低、污染物去除效率高等优点,因此生物滴滤塔去除 H_2S 越来越吸引国内外学者研究的兴趣。研究表明^[7-9], H_2S 能在 BTF 中被有效转化,且在欧美等国家已实现含 H_2S 废气的工业化应用,目前我国多用于生活污水除臭气,而造纸及其它工业污水处理臭气应用鲜见报道。Deshusses 等^[10]用化学吸收塔改装成 BTF 处理污水处理厂废气(H_2S 浓度 $<60 \text{ mg/m}^3$),在 EBRT 为 1.6~2.2 s 的条件下, H_2S 的去除率达到 98%。魏泉源等^[12]利用厌氧消化液作为循环液,在生物滴滤塔中去除 H_2S ,得出了反应器的最佳运行条件,在此条件下,不更换循环液,反应器前 5 d 和第 6~8 d 的去除率高达 95% 和 90% 以上。

表 1 厌氧池废气实测成分和浓度 单位: mg/m^3

控制项目	厌氧池实测浓度
氨	0.48
三甲胺	未检出
硫化氢	2.10
甲硫醇	未检出
甲硫醚	0.92
二甲二硫	未检出
苯乙烯	未检出

浙江某造纸厂污水站,采用 A-A-O 工艺处理废水,生产过程使用的硫酸以硫酸根形式排入废水,在厌/缺氧环境中会被微生物还原为硫化氢恶臭气体;在污水处理的厌氧水解段,大分子或颗粒有机物被分解为易挥发的低分子有机物 VOCs;硫酸根被还原为 H_2S ;有机胺被分解为无机氮离

子;以上废气组分释放到空气中后,形成恶臭气体,极为严重地影响周围环境安全、危及人群健康。

经测定,臭气成分主要为硫化氢(H_2S , 以下同)和甲硫醚,其无组织散逸浓度见表 1。

1 治理工艺

1.1 工艺流程

本工艺采用生物滴滤法,使用自主研发的 ZJUT-2 型生物填料作为微生物的载体,将实验室强化培育的菌种,进行一定的驯化处理导入塔内。工艺流程具体见图 1 所示。

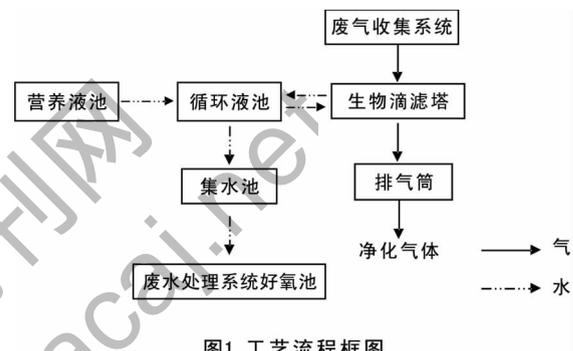


图1 工艺流程框图

本系统主要是通过微生物氧化作用去除甲硫醚、硫化氢等挥发性恶臭污染物,最终甲硫醚被氧化分解为二氧化碳及硫化氢,硫化氢继而转化为硫酸盐。本系统采用营养液池提供微生物所需要的生长元素,并随时更换营养液。通过合理控制工艺参数,维持生物滴滤塔内不同的微生物生长环境,有利于甲硫醚和硫化氢同时降解转化。循环液循环一定周期后排放到集水池,最后排入废水处理系统的好氧池。

1.2 废气组成成分

臭气成分浓度: H_2S 100 mg/m^3 ,甲硫醚 80 mg/m^3 。

2 材料与方法

2.1 处理装置

处理系统主体工艺为生物滴滤塔,塔体采用玻璃钢制作,对废气有较强的抗腐蚀性,有关参数见表 2。系统共三组,分别独立处理,主要由风机、生物滴滤塔、循环泵、营养液罐、加药泵、排气系统等组成。

2.2 分析方法

H_2S 用 QY-2 型烟气采样器采样,浓度采用国家环保总局《空气和废气监测分析方法》第四版的碘量法(H_2S 浓度 $>10 \text{ mg/m}^3$)或亚甲基蓝分光光度

法(H_2S 浓度 $<10\text{ mg/m}^3$)碘量法分析测定,每 3 d 测定一次;甲硫醚用衬铝气体采样袋采样后,气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析测定,每 5 d 测定一次。

表 2 设计参数表

设计参数	BTF
单组处理气量/(Nm^3/h)	8000
塔体规格(内径 \times 高度)/mm	3200 \times 9600
填料高度/4m	4
有效停留时间(EBRT)/s	14
pH	基本不控制
循环水/($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	连续喷淋 1.24

甲硫醚气相检测方法:反应器中 DCM 浓度:采用气相色谱进行定量分析。色谱柱为 HP-Innowax 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm),进样口和检测器(FID)的温度分别为 250 $^\circ\text{C}$ 和 300 $^\circ\text{C}$,柱温为 70 $^\circ\text{C}$,柱流速 1mL/min,进样体积 800 μL 。

3 试验及结果分析

3.1 试验结果

图 2、3 为该系统正常运行后一个月内的测定结果,测定时,循环液 pH 值均维持在 2 以下,E-BRT 为 14 s。由图 2、3 可见,在监测期内,随着进口 H_2S 浓度的升高,去除效率随之略有下降,当进口 H_2S 浓度低时,进口 H_2S 浓度的变化对去除率的影响较小;进口 H_2S 浓度高时,进口 H_2S 浓度的变化对去除率的影响较大;但去除效率则基本保持在 90% 以上,仅当浓度达到 269 mg/m^3 时,处理效率降低至 85.3%;而甲硫醚进气浓度相对稳定,基本在 80~100 mg/m^3 之间,处理效率则稳定在 80%~90%。 H_2S 和甲硫醚平均去除效率分别达到 92.8% 和 83.8%。

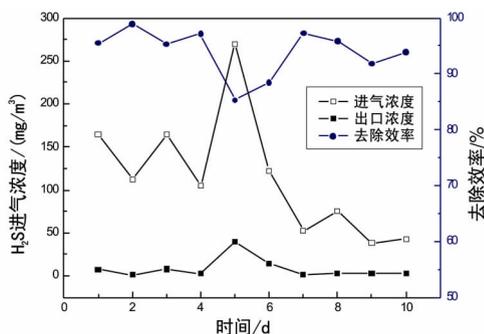


图 2 H_2S 去除情况

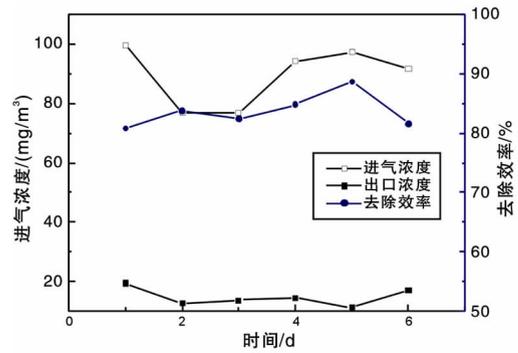


图 3 甲硫醚去除情况

由图 2 可看出 H_2S 进气浓度对处理效率影响较大,其浓度在 130 mg/m^3 左右时,处理效率最高,可以达到 95% 以上;而浓度达到 269 mg/m^3 时,处理效率降低至 85.3%;同时,在浓度低于 50 mg/m^3 时,处理效率维持在 90%~95% 之间。可见,在 E-BRT 为 14 s,循环液 pH 值 <2 时, H_2S 进气浓度保持在 130 mg/m^3 左右,可取得较高的处理效率,生物滴滤塔的效能得到充分发挥。因为短时间内微生物处理能力相对恒定,在污染物负荷变化时,微生物系统需要建立新的平衡以适应新的浓度和负荷,偶尔的高负荷冲击则会使处理效率下降。本系统进气浓度长期保持在 200 mg/m^3 以下,微生物对现有环境具有较强的适应性,因而在 130 mg/m^3 左右时,处理效率相对较高。

3.2 耐 H_2S 浓度冲击及处理负荷

3.2.1 耐 H_2S 浓度冲击能力

在实际应用中,由于生产异常等情况可能会在短期内排出高浓度或大气量的 H_2S ,从而对处理设施形成冲击负荷。若生物滴滤塔没有较强的抗冲击负荷能力,则会使整个系统的去除性能长时间不能回复正常水平。系统运行一个月后,由于进水水质变化,出现污染物负荷较高的情况,本试验对系统耐 H_2S 浓度冲击能力进行了研究,除浓度外,其它操作条件不变,每天采样两次,连续 5 d,所得结果如图 4 所示。

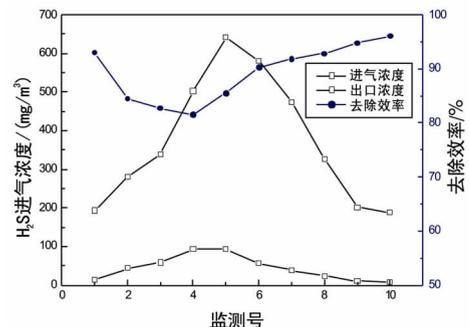


图 4 高 H_2S 进气浓度对处理效果的影响

图4可看出,进气 H_2S 浓度从 193.5 mg/m^3 逐渐升高到 643.2 mg/m^3 ,此后又逐渐降低至正常水平,随着进气浓度的升高,处理效率逐渐下降,但仅经过2 d即开始升高,在进气浓度 500 mg/m^3 左右时,仍能取得90%的去除效率,同时去除负荷也大幅度增加,说明系统耐高浓度冲击能力较强。表明虽然污染负荷瞬间提高会对整个系统内的微生物生长造成一定的伤害,引起短时间内的去除效率下降,但填料表面的生物膜会很快适应污染负荷变化引起的环境变化,从而去除率会逐渐提高。

3.2.2 处理负荷

生物滴滤塔的去除能力用质量去除负荷(体积降解速率)表示,常用单位为 $\text{g/m}^3\cdot\text{h}$,指单位时间、单位堆积体积生物填料所降解的污染物质量,是填料表面微生物对废气组分所表现出的基质降解能力、填料表面微生物的密度和填料传质能力的综合能力。在相同条件下,生物滴滤塔对污染物的质量去除负荷越大,则表明其去除性能越好。

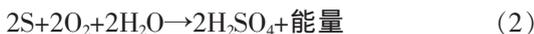
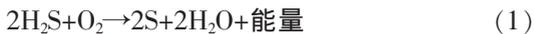
本系统对臭气组分去除能力的考察试验结果见表3。由表3可见,在现场废气条件下, H_2S 的平均去除负荷达 $85.78\text{ g/m}^3\cdot\text{h}$,最大达 $145.3\text{ g/m}^3\cdot\text{h}$;甲硫醚的平均去除负荷达 $19.6\text{ g/m}^3\cdot\text{h}$,最大为 $22.6\text{ g/m}^3\cdot\text{h}$,污染物去除负荷总和高于Dharm等人所做中等规模生物过滤器 $50\text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ 的数值^[13],也高于Bar shter在美国一个化工厂进行生物处理时的 $100\text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ 最大净化能力值^[14]。

表3 系统对臭气组分的去除能力

污染物名称	平均去除率/%	去除负荷/($\text{g/m}^3\cdot\text{h}$)	
		平均值	最大值
H_2S	93.8	85.78	145.3
甲硫醚	82.8	19.6	22.6

3.3 代谢产物的分析

微生物对 H_2S 的氧化分解过程:



式(1)与式(2)合并为 $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{能量}$,在 H_2S 的转化过程中为微生物的新陈代谢提供了能源,使转化过程持续进行。由上面反应式可以看到,微生物氧化 H_2S 能够生成硫酸,使pH值下降。

(1) SO_4^{2-} 浓度的变化。 S^2 最终被氧化成 SO_4^{2-} ,因此试验考察了 SO_4^{2-} 浓度与进气浓度的关系。图

5为不同的进气浓度下对应 SO_4^{2-} 浓度变化情况,随着进气浓度的增加, SO_4^{2-} 浓度相应增加。且塔内黄色固体颗粒甚少,说明在进气浓度不高的情况下, H_2S 代谢产物主要以 SO_4^{2-} 为主;但一旦加大进气浓度,塔内黄色固体颗粒增多,证明代谢产物有硫单质出现。

(2)pH值的变化。pH值是影响微生物正常生理活动的重要因素, H_2S 的代谢能够使pH值降低。图5进一步表明,随着进气浓度的变大,pH值迅速降低。同时,也可以看到,pH的降低没有影响微生物降解 H_2S 的能力,去除率保持在高值。硫氧化菌有中性、酸性和嗜酸性多种,当滴滤塔在低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。

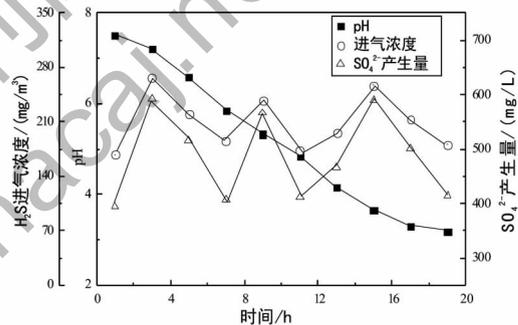


图5 不同 H_2S 进气浓度对硫酸根离子和pH的影响

4 结论

(1)采用生物滴滤工艺处理造纸污水站的硫化氢臭气,在EBRT为14 s,循环液 $\text{pH}<2$ 的条件下,治理后排放的硫化氢平均浓度从初始的 115.3 mg/m^3 降至 8.3 mg/m^3 ,甲硫醚平均浓度从初始的 89.5 mg/m^3 降至 14.5 mg/m^3 ,平均去除效率分别达到92.8%和83.8%。各污染物排放达到我国《恶臭污染物排放标准》(GB14554-1993)标准要求。

(2) H_2S 进气浓度对其处理效率影响较明显,系统工作条件下,其浓度在 130 mg/m^3 左右时,处理效率可达95%以上,在高浓度时处理效率降低。

(3)在 500 mg/m^3 左右 H_2S 进气浓度冲击时,仅经过2 d即可恢复到90%的处理效率,说明系统对高浓度 H_2S 具有较强的抗冲击能力。

(4)系统平均去除负荷达到 $85.78\text{ g}(\text{H}_2\text{S})/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 、 $19.6\text{ g}(\text{甲硫醚})/\text{m}^3\cdot\text{h}$,处理能力优于国外某些同类型处理设施。

(下转第42页)

由图3中数据可知,微电解时间越长,COD的去除率越高;同时还可以看出,废水中的有机污染物与填料表面的电极反应比较迅速,在开始30 min的较短时间内去除率就达到55%。随着微电解时间的延长,不仅可以使电极反应产物与废水中污染物进行充分的电化学、絮凝反应等反应,而且明显产生絮状中间产物。但在实际工程运用中,反应时间过长,会增加设备投资费用;综合考虑,确定多元微电解时间为1.5 h,此时出水COD稳定在1 800~1 900 mg/L。

3.4 最佳工艺条件下的效果验证

在最佳条件下,即在原水pH值=3.27,微电解进水pH值3.0、填料填充率1:1.5、微电解1.5 h,充氧曝气条件,通过平行对照试验,考察了最佳工艺对梭织布废水中有机污染物的降解效果,结果如图4所示。

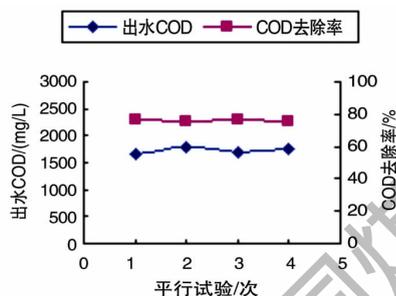


图4 联合预处理工艺对出水COD的影响

(上接第46页)

参考文献

- [1]Kennes C, Thalasso F1 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 thioautotrophicus [J]. Proc. Biochem., 2003,39 (2):165-170.
- [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.,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-

从多次平等试验数据看,采用微电解预处理梭织布废水,对COD平均去除率为76.02%,出水COD由原水7 200 mg/L降至1 726.3 mg/L。

4 结论

采用微电解作为梭织布废水后续生化处理前的预处理工艺,将工艺参数控制在pH 3.0,填充比1:1.5,微电解1.5 h,充氧曝气,COD平均去除率为76.0%,出水COD平均为1 726.3 mg/L,预处理降解效果明显,相较于常规气浮预处理具有明显优势。

参考文献

- [1]谢海松.梭织布印染废水处理的典型工艺及实例[N].中国环境报,2004(3):03.
- [2]邵云海,王大鹏.梭织布印染废水处理改造工程设计[J].中国环保产业,2007(5):46-48.
- [3]王永广,杨剑锋.微电解技术在工业废水处理中的研究应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4):70-73.
- [4]秦树林,高亮.多元氧化微电解填料及其制备方法:中国.ZL 2011 1 0515132.X. 2013-03-06.

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 (H₂S) removal in synthetic media biofilters [J]. Environ. Prog., 2003, 22(3): 207-213.
- [9]Sollogar 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 H₂S 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 H₂S emission control [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2003,100(11): 6308-6312.
- [12]魏泉源,肖俊华,王敏等.生物填料净化处理沼气中硫化氢试验研究[J].环境工程,2009,27:269-272.
- [13]Dharmavaram S, Casey J, Timmermans T, et al. Experimental evaluation of a biofiltration unit for removal of acetone. Proc. Air & Waste Mgmt Assn. 86th Annu Meeting & Exhibition.1993, 3B, 93/WP/ 52c. 01, 16pp.
- [14]Barshter D W, Paff S W, and King A B. Biofiltration - room temperature incineration. Proc Air & Waste Mgmt. Assn. 86th Annu Meeting & Exhibition. 1993, 4B, 93/ WP/ 94. 07,15pp.