

污水厂硫系恶臭脱除方法及机理

闫波¹, 姜蔚², 李芬³, 邵春红⁴, 刘丽艳¹, 姜安玺¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, boyan318@hit.edu.cn; 2. 哈尔滨理工大学 建筑设计研究院, 150080 哈尔滨; 3. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 150040 哈尔滨; 4. 黑龙江工程学院 土木系, 150050 哈尔滨)

摘要:总结了污水厂硫系恶臭治理技术方法的研究成果,探讨了脱臭方法的相关机理.结果表明:采用筛选出的并经驯化的高效脱臭菌,根据所处理硫系不同组分,选择不同菌种,形成二级或多级串联滴滤或过滤处理系统,进行生物脱除硫系恶臭气体,可达较理想的处理效果;以均匀沉淀的化学法制备纳米 ZnO,并向其中添加稀土元素铈和铁系元素铁,可获得以室温脱硫效能好、精度高、可满足污水厂室温低浓度含硫气体脱硫要求的纳米脱硫剂.纳米 ZnO 基脱硫剂粒径小、氧空位多在室温脱硫过程中起关键作用.利用污水厂污泥为原料,添加金属活化剂和相应的辅料,以传统碳化或微波碳化法,可制得效能良好、适用性强的污泥吸附脱臭剂.

关键词:生物脱臭;高效脱臭菌;均匀沉淀法;纳米锌基脱硫剂;污泥吸附脱臭剂

中图分类号: Q52 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2011)02-0056-04

Sulfide malodor deodorizing method and mechanism study in wastewater treatment plant

YAN Bo¹, JIANG Wei², LI Fen³, SHAO Chun-hong⁴, LIU Li-yan¹, JIANG An-xi¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, boyan318@hit.edu.cn; 2. Architectural Design & Research Institute, Harbin University of Science, 150080 Harbin, China; 3. Department of Chemistry and Resources, Harbin University of Science, 150040 Harbin, China; 4. Department of Civil Engineering, Heilongjiang Engineering Institute, 150050 Harbin, China)

Abstract: Summarizes the research achievements of different technological methods of dealing with sulfide malodor in sewage plant, and discusses the mechanism of deodorization method, which indicates that the selected and domesticated high-efficient deodorizing bacteria can be used according to their sulfide group differences to form two or more levels of drop filter or filtration system to deodorize sulfide malodor. Nanometer desulfurizer with high precision and capability of desulfuration under room temperature could be obtained by adding nanometer ZnO with REE, which meets the requirement of desulfuration of low concentration sulfurous gas under room temperature in sewage plant. Study shows that the nanometer ZnO with smaller particle diameter and more oxygen vacancy plays a key role in the process of desulfuration under room temperature. Using sewage sludge from sewage plant as raw material, adding metal activator and relevant accessories and using traditional carbonization or microwave carbonization method, we could produce sewage sludge deodorization adsorbent with high efficiency and adaptability.

Key words: biological deodorization; high efficiency deodorizing bacteria; homogeneous precipitating method; nanometer Zn - based desulfurizer; sludge adsorption deodorize

收稿日期: 2009-10-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50478026, 50978073);
中国博士后科学基金资助项目(20090450982);
黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z08171).

作者简介: 闫波(1957—),女,博士,副研究员;
姜安玺(1938—),男,教授,博士生导师.

污水进行生物处理过程中,将产生大量的硫化氢、甲硫醇和甲硫醚等硫系恶臭,但以硫化氢为主.硫化氢具有典型的臭鸡蛋味,是强烈的神经毒物,对

粘膜亦有明显的刺激作用,长期低浓度接触硫化氢会引起结膜炎和角膜损害.由于硫化氢遇水能离解成 HS^- 、 S^{2-} 和 H^+ ,其中 S^{2-} 具有强还原性,使蛋白质变性失活,不再具有生理功能; S^{2-} 与血液中的 Fe^{2+} 形成沉淀,破坏血红蛋白.甲硫醚蒸汽对眼、鼻、喉有刺激性,引起咳嗽和胸部不适,持续或高浓度吸入会出现头痛、恶心和呕吐.而人吸入甲硫醇后也可引起头痛、恶心及不同程度的麻醉作用,且高浓度吸入可引起呼吸麻痹而死亡.

关于这些污染物质的治理措施有物理、化学、物理化学和生物法,在不同领域这些处理方法均有应用^[1].针对污水厂排放恶臭气体的污染物含量低、气温不高等特点,在综合考虑恶臭治理技术的可行性、经济合理性和社会效益最大化的基础上,目前只有生物处理法得到了应用,但仍存在诸如臭气收集、不易稳定达标等许多问题.基于上述情况,分别进行了生物脱臭、催化氧化脱臭和吸附物化脱臭的研究,结果表明这些方法处理污水厂产生的恶臭气体是可行的,但也存在着急需解决的工程应用等问题.

1 生物脱臭

1.1 生物脱臭方法研究

目前生物脱臭技术在污水处理厂已有应用的方法有生物过滤、生物滴滤和生物流化床等^[2-3].为寻求高效脱臭菌和适宜的工艺流程,首先从自然界广泛存在的脱硫系恶臭菌中筛选出7株菌,进行驯化成高效脱臭菌,以陶粒或泥炭作为载体,接种所选的优势混合菌,采用过滤或滴滤装置,对硫系恶臭中普遍存在的硫化氢、甲硫醚(DMS)、甲硫醇(MM)、乙硫醇等分别进行了单一组分或多组分混合气体处理,发现不同菌种生理、生化特性不同,其生存条件也不同.当把氧化硫杆菌、排硫杆菌组成的混合自养菌和黄单胞菌为主的混合异养菌分别接种在两个生物滴滤反应器中,将其依次串联净化处理硫化氢和甲硫醇混合臭气.一级反应器的优势混合自养菌在酸性环境下对负荷为 $7\sim 8\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 的 H_2S 平均去除率可达94%,并且不受混合气中MM含量的影响.二级反应器在中性环境下,对负荷为 $4\sim 5\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 的甲硫醇平均去除率为83%^[4-5].可见根据不同处理对象,选择不同菌种(自养菌、异养菌或混合菌),使用不同组合流程,创造不同的菌种生存环境,使之优化或优势互补,这样设计的二级或多级串联处理系统,使不同组分气体在不同装置中分别去除,其综合处理效率 $\geq 99\%$.

1.2 生物脱臭机制

自然界中硫的转化主要是在微生物直接或间接参与下完成的.污水厂臭气中的硫化物实际上是人们处理污水活动所释放的挥发性还原硫(如 H_2S 、硫醚和硫醇),如何将其氧化成硫离子或硫,以消除臭味是本研究的目的.能够氧化硫化物和有机硫的微生物按其营养类型分为两大类:异养型的硫氧化菌与自养菌.异养型硫氧化菌主要为放线菌和真菌等;自养菌又可分为以紫色硫细菌和绿色硫细菌为代表的光合硫氧化菌和以硫杆菌属为代表的化能无机营养硫氧化菌.研究发现不同菌对不同组分的硫系物降解具有优势,且氧化过程和产物也不尽相同,如 *Hyphomicrobium* sp. S 菌仅能以 DMSO(二甲基亚砷)和 DMS 为基质生长.而 *Thiobacillus* 细菌除代谢某些甲基硫基质外,也能利用 S 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 等生长.又如黄单胞菌属的 *Xanthomonas* sp. DY44 氧化 H_2S 和 MM 生成性质类似于元素硫的聚合物,而非通常的 S 或 SO_4^{2-} .*Pseudomonas acidovorans* DMR-11 氧化 DMS 生成 DMSO,却不能进一步氧化.在以混合培养的 *Thiobacillus* 细菌氧化 H_2S 的实验中,发现 S 或 SO_4^{2-} 均能成为终产物,不过要通过硫系物负荷和溶解氧浓度控制来实现. H_2S 被硫化细菌氧化成 SO_4^{2-} 的路径是通过 S 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 达到.*Hyphomicrobium* 对 DMSO 和 DMS 的降解,认为 *Hyphomicrobium* sp. S 细菌能够以 DMSO 作为碳源与能源进行好氧生长.该细菌以 NADH 作为供氢体通过 DMSO 还原酶将 DMSO 还原为 DMS,然后 DMS 通过单一加氧酶被氧化成 MM 和 HCHO.最后 MM 经一系列的中间氧化产物(如 H_2S 、HCHOH 和 H_2O_2)被氧化为 H_2O 、 CO_2 、 H_2SO_4 .这一降解过程在 *Hyphomicrobium* sp. EG 代谢 DMS 和 MM 的研究中也得到了认同.同样 *Hyphomicrobium* sp. S 细菌降解 DMS 的机理也被认为适合于解释 *Thiobacillus thio-parus* T5 对 DMS 的代谢.研究发现,MM 是复杂硫化物的好氧分解过程中所必经的一个中间产物,反应终产物为二氧化碳、水和硫酸等^[6].

另外,还对 H_2S 、MM等传质及生物降解反应动力学做了研究,发现在本研究条件下它们均为一级反应,其吸收过程都可以看作以气膜控制为主的传质过程^[7].

2 化学脱臭

2.1 化学脱臭方法研究

由于污水厂臭气基本处于常温,且其组分浓

度低,常规的化学处理方法如高级氧化、催化氧化、电化学氧化等很难同时达到经济、高效的目的.因此,进行了纳米脱硫剂的制备和效能研究^[8-11],其目的在于寻求常温高效且经济的脱硫剂,以便于污水厂废气脱臭的工程应用.

关于脱硫剂的制备,经过筛选认为氧化锌可作为恶臭气体脱硫剂研究对象,它在中高温时具有较好活性,已是比较成熟的脱硫剂,但氧化锌对污水厂这样的常温、低浓度臭气则不适用,因为常温下氧化锌脱硫活性和硫容低,为此对其进行改性研究.首先采用均匀沉淀法,以硝酸锌和尿素为原料,分别在260、360、460和550℃焙烧制得纳米ZnO的平均粒径分别为14.3、21.2、24.1和35.3 nm.试验发现,纳米ZnO的粒径越小,反应的空速越低,室温脱硫性能越高;氧分压为零的条件下,14.3 nm ZnO脱硫活性时间是分析纯ZnO的34倍,氧分压为1.23%时,14.3 nm ZnO脱硫活性时间是分析纯ZnO的40倍.随后向纳米ZnO中添加稀土元素(铈、镧)和铁系元素(铁、钴和镍),它们均可使纳米ZnO的粒径减小,表面积增大,室温脱硫活性和硫容进一步提高,尤其铁的掺杂可使纳米ZnO的脱硫活性提高20%以上.试验还发现,在试验温度范围内,纳米复合脱硫剂随着试样焙烧温度的升高,其脱硫性能明显下降,试样的最佳焙烧温度为270℃,在此温度下制得的脱硫剂均适合在常温条件下进行脱硫.另外,通过添加助盐碳酸钠溶液对传统直接沉淀法进行了改进,解决了直接沉淀法一直以来存在的阴离子难洗涤、颗粒易团聚等缺点,制备出粒径只有8.00 nm,颗粒均匀、分散度好的纳米氧化锌脱硫剂.

2.2 化学脱臭机制

纳米ZnO室温脱臭效能和机制研究表明,由于所制得的纳米ZnO具有六方晶系纤锌矿结构,纳米级ZnO的粒径与通常的ZnO颗粒大小差异巨大,其性能发生了质变.因此,进行脱除硫化氢、甲硫醇等硫系物性能试验时,发现纳米ZnO的粒径越小,反应的空速越低,常温脱硫性能越高,因为纳米ZnO的粒径越小,氧空位越多,表面积越大,其吸附反应越强烈,所以,常温脱硫性能越高,脱硫剂的硫容越大,说明粒径和氧空位等内部结构是影响纳米ZnO常温脱硫性能的主要因素.利用XRD、XPS、MS-TPD和化学分析等方法对纳米脱硫剂研究认为,氧空位在纳米ZnO常温脱除硫化氢中起重要作用.脱硫反应时氧空位优先吸附纳米ZnO表面的吸附氧,产生活性氧,具有高

氧化性的活性氧与硫化氢作用,将其氧化成多种中间价态的硫,这些不同价态的硫被氧空位吸附,产生不稳定的活性中间体,与邻近的硫结合生成S—S键;随着纳米ZnO粒径的增大,形成S—S键的趋势减小,硫取代晶格氧的趋势增大^[10].

将稀土元素铈和铁系元素的铁分别或同时掺杂到纳米氧化锌中,使复合纳米氧化锌脱硫剂的粒径减小,脱硫活性明显提高,同时由于铈的掺入,锌周围电子密度增加,表面碱性增强,红外光谱显示出现了非晶态的氧化锌,这些有利于H₂S气体的吸附和反应.XPS谱图显示掺铁氧化锌基脱硫剂中的锌以2价的形式出现,铁元素主要以3价形式存在.对纳米脱硫剂结构与效能关系研究表明,影响脱硫剂活性的结构因素包括晶粒尺寸、氧空位、表面电子密度和表面积以及孔结构等,但对于不同系列的脱硫剂来说,起主导作用都是样品的孔径分布,研究发现,当5~50 nm范围内的孔所占比例较大时,其脱硫剂活性较好;脱硫反应后,纳米复合脱硫剂中金属元素的价态未发生明显的变化,由于硫原子比氧原子大,脱硫出现闭孔过程,脱硫剂平均孔径均减小^[11].

研究表明,纳米级尺寸是提高氧化锌基脱硫剂活性和效能的关键,为工程应用,载体选择和脱硫剂再生仍需做进一步探讨.

3 物化法脱臭

3.1 物化法脱臭方法研究

城市污水处理厂在进行污水处理过程中,会产生固体污染物剩余污泥和恶臭气体,造成严重的二次污染.如何利用剩余污泥制备脱臭剂,对含硫等恶臭气体进行去除,达到以废治废并使废物减量化、资源化,实现环境效益、经济效益和社会效益的完美统一和最大化是研究追求的目标.剩余污泥主要由细菌类、真菌类、原生动物等异种个体群所组成的混合生物体^[12],大部分物质是有机物.污泥经高温碳化和活化可转化为污泥质的活性炭,大量污泥如果能作为活性炭应用,即使污泥资源化,又为污泥处理和处置找到了一个出路.因此,关于污泥脱臭吸附剂的制备及脱臭效能,成了目前国内外研究热点.

污泥活性炭的制备就是以含炭污泥为原料,采取传统活性炭制法或者微波加热法,经由高温炭化、活化制成.微波法与传统活性炭制法所不同的只是加热源不同,前者为微波加热,后者为传统制取活性炭加热方法.前者最突出的优点是微波加热物料升温速度快,可将几小时的反应时间缩

短至几分钟,大大缩短了样品的处理时间,因而颇受研究者关注.在实际生产中可根据污泥的组成,适当添加锯末、果壳、果核等辅料,提高碳含量,同时添加无机盐活化剂(如 ZnCl_2 、 FeSO_4 、 K_2S 等)浸渍活化处理.目前多用传统活性炭制法,在一定温度下炭化,再经活化即可获得污泥活性炭.因其需要不同,制备过程中炭化和活化温度、活化时间、污泥和浸渍液(即活化剂)的配比、活化剂质量分数等因素也不相同^[13-15].如利用天津东郊污水处理厂的污泥为基本原料、氯化锌为活化剂,采用传统活性炭制备工艺可得到污泥活性炭.结果表明:在其工艺条件为40%氯化锌溶液为活化剂、活化时间20 min、活化温度600℃、固液比为1:2~1:3的最佳条件下,制备的污泥活性炭碘吸附值可达514~542 mg/g^[16].其工艺流程见图1.

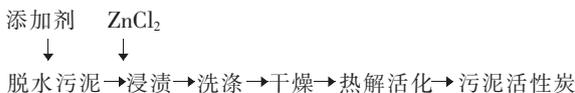


图1 污泥制活性炭工艺流程

采用微波法进行污泥含碳吸附剂的制备条件中,对产品碘值影响最大的是微波功率,其次是氯化锌浓度,最后是辐照时间.污泥含碳吸附剂的最佳制备条件:对15 g干污泥样品,微波功率为595 W,辐照时间为4.0 min,氯化锌质量分数为40%^[17].用微波法制得的活性炭处理城市污水厂出水,COD去除率可达87%以上^[18].

3.2 物化法脱臭机制

关于污泥吸附剂的脱臭机制,因为污泥吸附脱臭剂以含碳为主,其具有活性炭性质,且还含有无机元素和微量重金属,对有机物和无机物的去除具有物理吸附、化学吸附特性,一定程度上还兼具催化和生物作用,因此,污泥吸附脱臭剂的脱除机制应该是各种作用的协同^[19-20].污水厂含硫恶臭气体用污泥吸附剂去除过程可用朗格缪尔模型或弗兰德利希模型来描述^[21].

4 结论

1)生物处理硫系恶臭气体,应将筛选出的并经驯化的高效脱臭菌(自养菌和异养菌或高效混合菌),采用过滤或滴滤装置,根据所处理硫系组分不同,选择不同菌种,使用不同组合流程,形成二级或多级串联处理系统,使不同组分气体在不同装置中分别去除,从而使处理过程优化,其综合处理效率 $\geq 99\%$.

2)化学法脱臭技术中,常温脱硫效能好、精度高的纳米锌基脱硫剂可满足污水厂含硫恶臭处

理要求.以均匀沉淀法制备纳米氧化锌基,并向其中添加稀土元素铈和铁系元素铁,可获取效能高的纳米锌基脱硫剂,其粒径大小、氧空位多少在常温脱硫过程中起着关键作用.

3)以城市污水处理厂的污泥为基料,添加金属活化剂、聚合物及相应辅料,以传统碳化或微波碳化法,可制得效能良好、适用性强的污泥吸附脱臭剂,可同时解决污水厂污泥和臭气污染问题.

4)上述所研究的脱臭方法和机制,应尽快解决工程实施中的问题,以便于实际应用.

参考文献:

- [1] 徐华成,徐晓军,翁娜娜,等.恶臭气体的净化处理方法[J].山东轻工业学院学报:自然科学版,2007,21(2):87-89.
- [2] 郭桂悦,满艳茹,郁向民.生物法治理恶臭研究进展[J].江苏化工,2005,33(4):23-36.
- [3] 韩云艳,梁立伟,郭桂悦,等.论恶臭的治理方法[J].石油化工安全环保技术,2009,25(1):43-46.
- [4] 刘波,姜安玺,程养学,等.两级滴滤去除硫化氢和甲硫醇混合恶臭气体[J].中国环境科学,2003(6):618-621.
- [5] 姜安玺,王晓晖,马力,等.优势菌混合接种泥炭滴滤塔去除混合硫系[J].哈尔滨工业大学学报,2004(2):140-142,146.
- [6] 刘波.复合生物脱臭器去除硫系臭气的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2004:31-54,75-138.
- [7] 程养学.生物脱臭填料筛选及脱臭性能的试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2002:41-50.
- [8] 闫波,李琳琳,姜安玺,等.制备室温纳米ZnO脱硫剂方法的研究[J].材料科学与工艺,2007,15(3):325-329.
- [9] 闫波,王新,邵纯红,等.纳米氧化铜的制备及常温脱硫效能研究[J].无机化学学报,2007,23(11):1869-1874.
- [10] 邵纯红.纳米锌基脱硫剂室温脱硫性能及机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2006:92-95.
- [11] 李芬.纳米锌基脱硫剂室温脱硫效能及再生研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学市政环境工程学院,2007:71-79.
- [12] (日)井出哲夫.水处理工程理论与应用[M].李尚笛,译.北京:中国建筑工业出版社,1986:159,160-162.
- [13] ROZADA F. Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials[J]. Bioresource Technology,2008,99:6332-6338. (下转第97页)