

复合式生物除臭反应器处理城市污水处理厂恶臭气体

刘建伟 刘俊新* 李琳

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 采用复合式生物除臭反应器处理北京某城市污水处理厂污泥浓缩池和脱水间散发的恶臭气体,研究了反应器对恶臭气体的净化效果和微生物悬浮生长区与附着生长区内的生物特性及对恶臭污染物的去除能力。该污水处理厂的恶臭气体中主要发臭物质为硫化氢和氨,除臭反应器的运行结果表明,在设备稳定运行期间,进气中硫化氢和氨的浓度分别为 $0.21 \sim 22.61 \text{ mg/m}^3$ 和 $0.1 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$,而出气中硫化氢浓度在 $0 \sim 0.06 \text{ mg/m}^3$,氨浓度为 $0 \sim 0.02 \text{ mg/m}^3$ 。对反应器内部测试表明,微生物悬浮生长区和附着生长区对硫化氢和氨都有一定的去除,但去除机理不同。硫化氢主要被附着生长区的嗜酸性硫细菌生物氧化,少量硫化氢在悬浮区溶于水被中性硫细菌氧化;氨主要在悬浮区靠生物硝化作用去除,少部分氨在附着区被去除,且多因化学中和作用转移到填料所含的水中。

关键词 生物除臭 城市污水处理厂 恶臭气体 硫化氢 氨

中图分类号 X512 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)07-0078-05

Odors removal in sewage treatment plant using a combined bioreactor

Liu Jianwei Liu Junxin Li Lin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract A combined-bioreactor, consisting of a suspension-growth zone and an attachment-growth zone, was developed to treat odors in a municipal wastewater treatment plant in Beijing. The main odor materials emitted from sludge thickening tank and sludge dewatering facility were H_2S and NH_3 . Elimination capacities of odors, effect factors and microbiological characteristic in the individual zone were investigated in this study. Results showed that the inlet concentrations of H_2S and NH_3 were $0.21 \sim 22.61 \text{ mg/m}^3$ and $0.1 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$, respectively. During the period of steady treatment, the effluent concentrations reduced to $0 \sim 0.06 \text{ mg/m}^3$ for H_2S and $0 \sim 0.02 \text{ mg/m}^3$ for NH_3 . H_2S and NH_3 could be removed effectively in the combined bioreactor. However, their removal mechanisms in the suspension-growth zone were very deferent from that in the attachment-growth zone. Most of H_2S were biooxidized by acidophilic *Thiobacilli* in the attachment-growth zone while less H_2S was dissolved in the water or biooxidized by non-acidophilic *Thiobacill* in the suspension-growth zone. Much more NH_3 were removed by nitrification in the suspension-growth zone, only few NH_3 transferred to aqueous phase by chemical neutralization in the attachment-growth zone.

Key words biological deodorization; municipal wastewater treatment plant; odors; hydrogen sulfide; ammonia

在城市污水处理厂运行过程中,特别在污泥浓缩、脱水过程中会产生大量的恶臭气体,发臭物质包括还原性硫化物、氨、苯、甲苯和氯化物等^[1]。这些污染物具有易挥发、嗅阈值低等特点,不仅严重污染周边居民的生活环境,危害人体健康,而且对污水处理厂的设备具有强烈腐蚀性。

随着社会经济的发展、生活水平的提高和公众环境意识的日益增强,城市污水处理厂的恶臭污染也就成为亟待解决的首要问题。为了防止和消除城

市污水处理厂恶臭气体对周围环境及居民生活的影响,一些发达国家先后制定和逐步完善了一些相关标准。我国于1994年1月15日和2003年7月1日起分别实施了《恶臭污染物排放标准》(GB14554-

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50238050)

收稿日期:2007-03-23; 修订日期:2007-06-04

作者简介:刘建伟(1979~),男,博士研究生,主要从事废气生物处理技术研究工作。E-mail:liujw222@sohu.com

* 通讯联系人,E-mail:jxliu@cees.ac.cn

1993)和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002),对恶臭污染物的排放作了严格的规定。

生物法是处理恶臭气体的有效方法之一^[2],具有适用范围广、效率高、装置简单、运行费用低、维护管理方便、无二次污染等优点。生物法包括生物过滤、生物滴滤和生物洗涤技术等^[3,4]。生物除臭技术,特别是生物过滤,已大量应用于污水处理厂臭味气体的处理,并取得了较好的效果^[5,6]。传统的生物滤池中通常采用木屑、树皮等作为填料,虽然为微生物的生长提供了有利的条件,但长期运行出现腐烂、滤料层阻力增加、处理效率降低等问题。此外,恶臭气体中成分复杂,水溶性差别也较大,以细菌为主的常规生物滤池很难将不同性质的物质同时高效去除。针对这些问题,新的改进型生物除臭技术不断被发展,例如新型生物载体生物反应器^[7,8]、真菌反应器^[9,10]和复合式反应器^[11]等。

本研究在小试研究成果基础上^[12],将复合式生物除臭反应器应用于北京某城市生活污水处理厂污泥浓缩池和脱水间的恶臭气体处理,重点考察其处理效果和长期运行的稳定性,确定不同区域的生物特征,为该技术的应用提供科学依据和积累实践经验。

1 材料与方法

1.1 生物除臭工艺

北京某污水处理厂位置与居民区极为接近,污水厂运转过程中经常有恶臭气体产生,特别是污泥脱水过程中产生的恶臭气体污染更为严重。为了减少恶臭气体对居民正常生活的影响,该厂采用本生物除臭技术处理污染最为严重的污泥浓缩池和脱水间的恶臭气体。除臭工艺系统包括恶臭气体收集与净化2部分,工艺流程如图1所示。

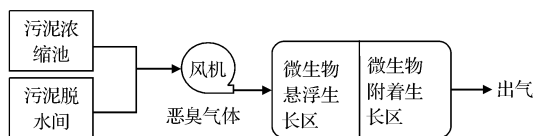


图1 生物除臭工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of odor control process

污泥浓缩池上面设置密闭式集气罩,污泥脱水间上方装有排风扇,集气罩和排风扇均通过管道与风机和生物除臭设备相连。污泥浓缩池的恶臭气体连续排出,而污泥脱水间的恶臭气体则为非连续产



图2 复合式生物除臭反应器现场照片

Fig. 2 Photograph of the combined bioreactor

生,即污泥脱水机运行时有恶臭气体产生,且瞬时浓度很高。污泥脱水机每天的运行时间是5 h。根据测算,为有效控制恶臭气体对周边的影响,污泥浓缩池和污泥脱水间的恶臭气体最大排出量为 $250 \text{ m}^3/\text{h}$ 。在风机的作用下,气体通过管道系统进入生物除臭设备,净化后排入大气。

复合式生物除臭反应器的特点是利用细菌与真菌的协同作用有效去除恶臭气体中不同性质的污染物。在反应器的内部分为微生物悬浮生长区和在填料上附着生长区2部分,在悬浮生长区,气体被加湿,其中部分恶臭物质溶于液相并被悬浮生长的微生物所降解;经过悬浮区的气体具有足够湿度,未去除的恶臭物质可被附着生长区的微生物继续吸附和降解。该反应器将气体预湿和有利于不同类型微生物生长的各区域优化集成,形成一体化设备(图2)。本除臭工程采用的反应器总体积为 4.1 m^3 ,有效体积为 3.5 m^3 ,处理能力为 $250 \text{ m}^3/\text{h}$,根据该污水厂臭味气体中恶臭物质的类型与浓度确定悬浮区和附着区的有效体积分别为 0.85 m^3 和 2.65 m^3 。

本生物除臭设备于2006年6月安装完毕,7月开始调试。为了缩短除臭设备的启动时间,根据该污水厂臭味气体中主要污染物性质,在设备运行初期,接种了一部分在实验室筛选的硫细菌,接种量为60 L。

1.2 分析方法

根据气体分析和该污水厂恶臭污染物排放控制要求,采用硫化氢和氨为控制指标,对生物除臭设备的运行效果进行研究。硫化氢和氨的现场检测采用检测管(北京劳动保护研究所生产),另外,硫化氢和氨分别采用气体采样袋和大气采样器采集后带回实验室利用气相色谱仪(Agilent 6890 N气相色谱仪,火焰光度检测器)和纳氏试剂分光光度法测定。现场测定结果和实验室测定结果相比较以确认分析

数据的准确性和有效性。

挥发性有机物的分析采用色谱-质谱联用仪(GC6890N-MSD5973)。

pH 值采用 pH-S 型精密酸度计进行测定。

总氮的分析采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法, NH_4^+ 的分析采用纳氏试剂光度法, NO_3^- 的分析采用紫外分光光度法, S^{2-} 的测定采用对氨基二甲基苯胺光度法, SO_4^{2-} 的分析采用离子色谱法^[13]。

采用培养计数法进行微生物计数。非嗜酸性硫细菌和嗜酸性硫细菌的计数采用的培养基分别为硫代硫酸盐固体培养基和 Waksman 固体培养基。

Waksman 固体培养基组成: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 8 g; KH_2PO_4 3 g; NH_4Cl 0.1 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 g; CaCl_2 0.3 g; 琼脂 18 g; 蒸馏水 1000 mL; pH 4。

硫代硫酸盐固体培养基组成: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 8 g; K_2HPO_4 2 g; KH_2PO_4 2 g; NH_4Cl 0.4 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 g; 琼脂 18 g; 蒸馏水 1000 mL; pH 7。

2 结果与讨论

2.1 污水处理厂恶臭气体浓度分析

城市污水处理厂恶臭气体产生源主要为格栅间、进水泵房、沉砂池、污泥浓缩池和脱水间,主要的污染气体为硫化氢、甲硫醇、氨、胺和挥发性有机物等^[14]。2006 年 7 月~11 月,近 150 d 内,监测了该污水处理厂污泥浓缩池和脱水间散发的硫化氢、氨和挥发性有机物的浓度。挥发性有机物的分析先采用气相色谱-质谱方法进行定性,通过保留时间与质谱图检索,识别和确认出较高浓度的挥发性有机物,再采用外标法定量。表 1 列出了监测浓度最高的 6 种恶臭污染物质的浓度,据文献报道这几种物质也是城市污水处理厂最为常见的^[14],其中有 5 种物质是国家《恶臭污染物排放标准》(GB14554-1993)指定控制的恶臭污染物。

从表 1 可以看出,除了硫化氢和氨以外,此污水厂污泥浓缩池和脱水间散发的其他几种恶臭物质的浓度都是很低的,检出的浓度均在 0.1 mg/m^3 以下,低于国家控制标准的要求。因此,该污水处理厂污泥浓缩池和脱水间散发的恶臭气体中,硫化氢和氨是 2 种最主要的恶臭污染物。

另外,现场监测结果表明,污泥浓缩池硫化氢浓度 $0.27 \sim 0.55 \text{ mg/m}^3$,氨浓度 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/m}^3$;污泥脱水间硫化氢浓度 $0.14 \sim 4.86 \text{ mg/m}^3$,氨浓度 0

$\sim 0.4 \text{ mg/m}^3$ 。不同的取样时间,硫化氢和氨的浓度差别较大,特别是污泥脱水间硫化氢的浓度波动更大,在污泥脱水机运行与不运行时,产生的硫化氢浓度最多可以差几百倍。

根据气体浓度分析结果和国家控制标准对臭气排放控制要求,采用硫化氢和氨为控制指标,对生物除臭设备的运行效果进行研究。

表 1 污泥浓缩池和脱水间排放废气的恶臭污染物浓度
Table 1 Concentrations of odors from sludge thickening tank and sludge dewatering facility

污染物名称	污泥浓缩池	污泥脱水间	一级厂界标准值 ^[15]
硫化氢	0.14 ~ 0.82	0.14 ~ 38.86	0.03
氨	0.1 ~ 1.2	0 ~ 0.4	1.0
甲硫醇	0 ~ 0.001	0 ~ 0.001	0.004
甲硫醚	0	0 ~ 0.001	0.03
苯乙烯	0.01 ~ 0.05	0.01 ~ 0.1	3.0
二甲苯	0	0.02 ~ 0.04	-

注:气体浓度单位: mg/m^3 , - 表示还没有国家标准

2.2 硫化氢和氨的去除效果

考察了近 150 d 的连续运行期间设备的进、出气中硫化氢和氨浓度及去除率的变化,结果如图 3 和图 4 所示。

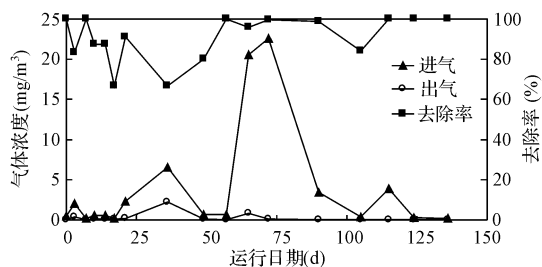


图 3 硫化氢进、出气浓度及去除率

Fig. 3 Inlet and outlet concentrations and removal efficiency for H_2S

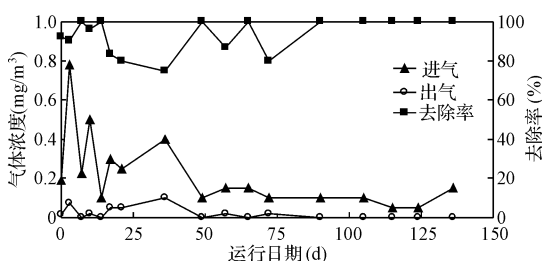


图 4 氨进、出气浓度及去除率

Fig. 4 Inlet and outlet concentrations and removal efficiency for NH_3

进气流量为 $250 \text{ m}^3/\text{h}$,硫化氢进气浓度为 0.21

~22.61 mg/m³,在开始的 1 个月里,由于接种的菌种未适应装置内的环境,硫化氢去除率不稳定,出气浓度波动较大。经过 30~40 d 的菌种驯化期后,硫化氢去除率开始趋于稳定,除个别时间段因硫化氢进气浓度过高引起去除率降低,出气浓度过高外(如在 9 月 14 日,硫化氢进气浓度 22.61 mg/m³,出气浓度为 0.82 mg/m³,去除率为 96.37%),大部分时间均有较好的去除效果。稳定运行后,硫化氢出气浓度均在 0~0.06 mg/m³,处理系统出气口硫化氢的浓度达二级厂界排放标准。设备运行 90 d 后,硫化氢出气浓度一直低于 0.03 mg/m³,达一级厂界排放标准。

氨进气浓度为 0.1~0.5 mg/m³,尽管氨进气的最高浓度低于一级厂界排放标准(1 mg/m³),但此浓度仍高于氨的嗅阈值浓度(0.025 mg/m³),所以仍有味道,还可能对人体造成危害。经过 1 个多月的启动期后,除臭设备处理效果趋于稳定,氨出气浓度在 0~0.02 mg/m³,低于其嗅阈值浓度,大大降低了对人体的危害。

研究中发现,除臭设备从 2006 年 7 月初至 11 月底在近 150 d 的运行时间里,虽然天气温度变化

范围为 36~10℃,温度范围变化较大,但并未对设备的运行效果造成影响。

在设备运行期间,分别考察了恶臭气体中硫化氢和氨在微生物悬浮生长区和附着生长区内的去除效率,监测结果的平均值如表 2 所示。

表 2 生物除臭设备对硫化氢和氨的平均去除率

Table 2 Average removal efficiencies of H₂S and NH₃ in the combined bioreactor (%)

名称	悬浮区	附着区	总计
硫化氢	28.64	69.37	98.01
氨	66.67	33.33	100

从表 2 中可以看出,本生物除臭反应器可以同时有效地去除硫化氢和氨,其中氨主要在悬浮区被去除,而硫化氢的去除则主要发生在附着区。

2.3 硫化氢和氨在除臭设备内的物质转化

为了研究硫化氢和氨的物质转化情况与去除机理,分别在设备运行 105 d 和 135 d 时,在反应器顶部喷淋水时,取样分析悬浮区液体和附着区渗出液的 pH、总氮、NH₄⁺、NO₃⁻、S²⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度,结果如表 3 所示。

表 3 硫化氢和氨在除臭设备内的物质转化

Table 3 Substance transformations of H₂S and NH₃ in the combined bioreactor

运行天数 (d)	名称	pH	总 N (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
105	喷淋水	6.72	0.004	ND	ND	0	ND
	悬浮区液体	6.38	162.51	31.65	125.6	4.96	0.82
	附着区渗出液	1.90	138.29	116.09	21.37	0.24	3.71
135	喷淋水	6.68	0.003	ND	ND	0	ND
	悬浮区液体	5.24	162.06	42.65	103.84	4.15	1.00
	附着区渗出液	2.06	131	105.24	24.40	0.28	2.55

由表 3 可知,喷淋水的 pH 接近 7,而悬浮区液体为弱酸性,附着区渗出液的 pH 值则较低。2 次监测结果中,附着区渗出液的 pH 值分别为 1.9 和 2.06,S²⁻ 浓度分别为 0.24 mg/L 和 0.28 mg/L,而 SO₄²⁻ 浓度分别为 3.71 mg/L 和 2.55 mg/L,这说明其中只有较少的硫以 S²⁻ 形式存在,较多的硫化氢发生了生物氧化作用,生成了 SO₄²⁻。2 次监测中,悬浮区液体中 S²⁻ 浓度均较高(4.96 mg/L 和 4.15 mg/L),而 SO₄²⁻ 浓度较低(0.82 mg/L 和 1 mg/L),说明悬浮区硫化氢的去除以溶解作用为主,发生生物氧化的较少。另外,每次加湿填料时在附着区产生的少量低 pH 值渗出液并没有被单独处理,而是流入悬浮区得以稀释,研究发现,气体的去

除效果并未因此受到影响。

从 2 次的检测结果还可以看出,悬浮区液体中 NO₃⁻ 浓度要远高于 NH₄⁺ 的浓度,而附着区渗出液中 NH₄⁺ 出现了积累,其浓度远高于 NO₃⁻ 浓度。这说明悬浮区中氨的去除主要靠生物硝化作用;而附着区由于硫化氢的生物氧化形成了强酸性的环境,因此,碱性的氨与酸发生化学中和反应而滞留于该区。表明附着区氨的去除以化学中和作用为主,发生硝化作用的较少,而此区域产生的少量 NO₃⁻ 可能与其他作用有关,比如嗜酸微生物的代谢,悬浮区高硝酸盐化合物被水气的带入等。总的说来,NH₃ 在除臭设备内主要在悬浮区靠生物硝化作用生成 NO₃⁻ 而去除的,余下的少部分在附着区以化学作用

生成 NH_4^+ 而积累于附着区填料中。

2.4 生物除臭设备微生物特性分析

生物除臭设备主要是通过微生物的代谢作用实现对污染物的去除。由于进气以硫化氢为主,因此,设备每运行一段时间,取悬浮区和附着区的生物样品对其中的硫细菌(包括中性硫细菌和嗜酸性硫细菌)进行研究,考察2类菌在2个处理区的数量及种类变化,结果如表4所示。

表4 除臭设备运行过程中硫细菌的数量变化
Table 4 Microbial count of sulfur-oxidizing bacteria during various phases of bioreactor operation

运行天数(d)	位置	中性硫细菌	嗜酸性硫细菌
0	悬浮区	1.9×10^4 个/mL	9.5×10^3 个/mL
	附着区	4.57×10^5 个/g	1.32×10^4 个/g
35	悬浮区	1.5×10^4 个/mL	5.44×10^4 个/mL
	附着区	8.6×10^5 个/g	4.17×10^6 个/g
135	悬浮区	9.85×10^6 个/mL	9.5×10^5 个/mL
	附着区	2.13×10^6 个/g	1.32×10^7 个/g

由表4可以看出,除臭设备运行初期,由于接种的菌种主要是中性硫细菌,所以其中中性硫细菌数量较多,而嗜酸性硫细菌数量均较少。随着生物除臭设备运行时间的延长,附着区和悬浮区嗜酸性硫细菌和中性硫细菌的数量都不断增加,其中在附着区嗜酸性硫细菌的数量增加较快,到135 d时嗜酸性硫细菌数量(1.32×10^7 个/mL)已远高于中性硫细菌数量(2.13×10^6 个/mL)。这与硫化氢的生物降解产生较多的酸,改变了填料区的pH有关。说明随着设备的运行,降解硫化氢的优势微生物已由开始接种的中性硫细菌更替为嗜酸性硫细菌。

与之相反,悬浮区的中性硫细菌数量则略高于嗜酸性硫细菌。这与上面硫化氢物质转化分析结果相一致,悬浮区硫化氢发生生物氧化的较少,其去除主要以溶解作用为主。

3 结 论

(1)污水处理厂污泥浓缩池和脱水间逸散的恶臭气体中,硫化氢和氨是最主要的恶臭污染物。应用复合式生物除臭反应器能够有效地去除这些恶臭物质,当硫化氢和氨进气浓度分别为 $0.21 \sim 22.61 \text{ mg/m}^3$ 和 $0.1 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ 时,经生物除臭设备稳定处理后,硫化氢的出气浓度可以达到一级厂界排放标准;氨的出气浓度为 $0 \sim 0.02 \text{ mg/m}^3$,低于嗅阈值。

(2)经过长时间运行,微生物悬浮生长区和附着区的优势菌有所不同,对恶臭气体中污染物质的

去除也与其性质有关,氨主要在悬浮区通过生物硝化作用去除,剩余的氨在附着区因化学中和作用转移到水中;大部分的硫化氢在附着区被嗜酸性硫细菌生物氧化为硫酸,少量的硫化氢在悬浮区溶解于水中被中性硫细菌氧化。

参 考 文 献

- [1] Huub H. J., Deshusses M. A. Co-treatment of H_2S and toluene in a biotrickling filter. *Chem. Eng. J.*, **2002**, 87:101 ~ 110
- [2] Van Groenestijn J. W., Hesselink P. G. M. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation*, **1993**, 4: 283 ~ 301
- [3] Deshusses M. A. Biological waste air treatment in biofilters. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **1997**, 8(3):335 ~ 339
- [4] Ottengraf S. P. P. Biological systems for waste gas elimination. *Tibtech.*, **1987**, 5(5):132 ~ 136
- [5] Chitwood D. E., Devinny J. S. Evaluation of a two-stage biofilter for treatment of POTW waste air. *Environ. Prog.*, **2004**, 18(3):212 ~ 221
- [6] 李建军,梁燕珍,陈桐生,等. 利用生物填充塔处理生活污水厂臭气的研究. *微生物学通报*, **2004**, 31(5): 89 ~ 92
- [7] Li X. Z., Wu J. S., Sun D. L. Hydrogen sulphide and volatile fatty acid removal from foul air in a fibrous bed bioreactor. *Wat. Sci. Tech.*, **1998**, 38(3): 323 ~ 329
- [8] Park S. J., Nam S. I., Choi E. S. Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter. *Wat. Sci. Tech.*, **2001**, 44(9): 301 ~ 308
- [9] Van Groenestijn J. W., Liu J. X. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36:5501 ~ 5508
- [10] Zhu G. Y., Liu J. X. Investigation of factors on a fungal biofilter to treat waste gas with ethyl mercaptan. *J. Environ. Sci.*, **2004**, 16(6):898 ~ 900
- [11] Li L., Liu J. X. Removal of xylene from off-gas using a bioreactor containing bacteria and fungi. *Intl. Biodet. Biodeg.*, **2006**, 58(2):60 ~ 64
- [12] 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. *环境科学*, **2004**, 25(2):22 ~ 26
- [13] 国家环境保护局编. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京:中国环境科学出版社, **2002**
- [14] Easter C., Quigley C., Burrows P. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. *Chem. Eng. J.*, **2005**, 113: 93 ~ 104
- [15] 恶臭污染物排放标准. GB14554-1993