

# 固定化微生物处理含 $H_2S$ 气体的试验研究\*

邵立明 何品晶 傅 钟 李国建

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092 E-mail: hepinjing@ generale-des-eaux)

**摘要** 研究海藻酸钠包埋固定化微生物颗粒填充床去除气相  $H_2S$  的过程, 活性微生物为经  $S^{2-}$  加富驯化的污水厂污泥. 填充滴滤塔运行实验表明, 除  $H_2S$  外适宜的 pH 值和喷淋率分别为 1.8—4.0 和  $> 0.17m^3/(m^3 \cdot d)$ ; 最大有效(去除率  $> 96\%$ )  $H_2S$  体积负荷为  $6000—6500g/(m^3 \cdot d)$ ; 超过此负荷运行造成的气流阻力上升和去除率下降可通过反冲洗与低负荷 ( $< 2000g/(m^3 \cdot d)$ , 4d) 运行恢复; 停气 12h 再启动去除率恢复时间  $< 26h$ .

**关键词** 固定化微生物, 恶臭处理,  $H_2S$  去除, 生物脱臭.

## Experimental Study on the Treatment of Odor Gas Containing Hydrogen Sulfide by Immobilized Microorganisms\*

Shao Liming He Pinjing Fu Zhong Li Guojian

(State Key Lab. of Pollution Control and Reclamation, School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200092 E-mail: hepinjing@ generale-des-eaux.net)

**Abstract** The paper describes a removal process for hydrogen sulfide in a packed bed of the immobilized microorganism beads. The activated microorganisms, come from the  $S^{2-}$  enrichment culture and training sewage sludge, are immobilized in calcium alginate beads. The experimental results in the packed trickling column show that the appropriate pH value and spray ratio of  $H_2S$  removal are between 1.8 and 4.0 and more than  $0.17m^3/(m^3 \cdot d)$  respectively. The maximum effective volume load of  $H_2S$  (removal efficiency  $> 96\%$ ) is in the range from 6000 to 6500  $g/(m^3 \cdot d)$ . When the running load is higher than the maximum effective volume load, the gas flow resistance through the packed trickling column will increase and the  $H_2S$  removal efficiency will decrease. The above-mentioned malfunction running condition can be recovered by a back washing and low running load ( $< 2000g/(m^3 \cdot d)$ ) process, the recovery period is 4 days. After stopping gas flow containing hydrogen sulfide for 12 hours and start up again, the period of the system removal efficiency recovery is less than 26 hours.

**Keywords** immobilized microorganisms, odor gas treatment, hydrogen sulfide removal, microbiological deodorization.

固定化微生物技术已在某些水相污染物处理中显示了一定的技术优势<sup>[1]</sup>, 鉴于近年来气相污染物(恶臭、VOC 等)的生物处理逐渐普遍<sup>[2]</sup>, 研究固定化微生物技术处理气相污染物的工艺特性亦有一定的应用与理论意义. 笔者研究了固定化微生物处理典型恶臭组分  $H_2S$  的工艺过程, 涉及微生物驯化、凝胶固定化、处理负荷和操作条件调控等环节.

### 1 研究方法

(1) 微生物驯化 取城市污水厂二沉池污泥进行氧化  $S^{2-}$  活性驯化, 采用液相曝气方式,

\* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 59508006  
邵立明: 男, 36岁, 博士研究生, 助研  
收稿日期: 1998-04-24

每天投配 1 次营养物质 ( $\text{Na}_2\text{S}$ : 250mg/L, 葡萄糖: 500mg/L, 尿素: 50mg/L 和其他微量营养盐). 曝气 22h, 取悬浮液测 MLSS, 静置 1—2h 测上清液  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , 然后排出上清液, 重新投配营养液, 重复上述过程.

(2) 微生物固定化 已驯化的污泥经离心浓缩 (3200r/min, 10min) 后, 与凝胶包埋剂、包埋助剂与水形成悬浮液, 由蠕动泵通过滴头滴入 (成球) 交联剂. 交联时间 24h, 取出固定化球, 用蒸馏水滤洗备用. 选外观圆整和手感不粘者, 作机械强度<sup>[3]</sup>和生物活性 (在上述培养液内培养 8h 后测增重) 评价.

(3) 脱  $\text{H}_2\text{S}$  实验 实验设备流程如图 1, 固定化球分 3 段装填于滴滤塔内, 装填体积为 0.43L × 3. 来自气源<sup>[4]</sup>的含  $\text{H}_2\text{S}$  气体自上而下流经此塔, 尾气经饱和  $\text{NaOH}$  洗涤后排放. 含微生物营养盐 (N、P 和微量元素) 的循环水间歇地喷淋于填料上, 定时测定进、出气中  $[\text{H}_2\text{S}]$  和循环液 pH 值.

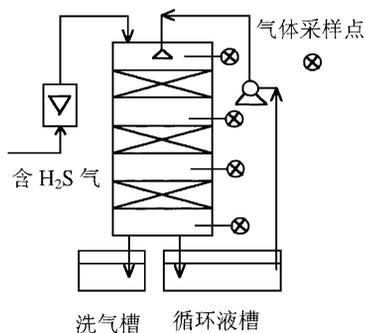


图 1 脱  $\text{H}_2\text{S}$  实验流程

(4) 分析方法  $[\text{SO}_4^{2-}]$ : 改良硫酸钡分光光度法;  $[\text{H}_2\text{S}]$ : 检知管法; MLSS: 重量法; pH: 玻璃电极法.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 微生物的驯化

微生物驯化过程中 MLSS 和  $\text{SO}_4^{2-}$  产率  $Y_{\text{SO}}$  与驯化时间  $t$  的关系见图 2. 其中产率  $Y_{\text{SO}}$  指单位重量的 MLSS 每天产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  重量  $[\text{g}/(\text{g} \cdot \text{d})]$ .

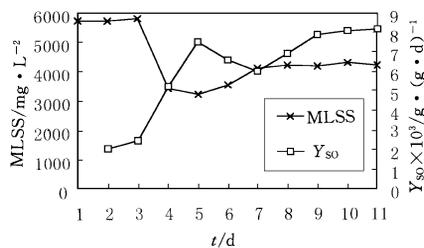


图 2 驯化过程污泥浓度与活性变化

由图 2 可见, 开始 MLSS 快速下降, 之后逐渐回升并稳定, 这是  $\text{S}^{2-}$  对微生物抑制作用的结果. 同时  $Y_{\text{SO}}$  先上升, 后下降, 再上升稳定. 污水厂污泥中原存在一定量的硫化菌, 由于其他微生物受到抑制, 相对地  $Y_{\text{SO}}$  上升, 当其他微生物适应抑制条件而恢复时, 硫化菌因增殖速率稍低<sup>[5]</sup>, 其生长滞后造成  $Y_{\text{SO}}$  下降. 而最后  $Y_{\text{SO}}$  和 MLSS 的上升与平衡, 则是在驯化环境条件下, 自养型的硫化菌群与受到  $\text{S}^{2-}$  抑制的异养微生物菌群间生长平衡的结果, 预示驯化过程完成.

### 2.2 固定化方法与颗粒特性

本研究的凝胶包埋微生物颗粒, 采用能批量制作颗粒的蠕动泵+ 喷头成球方法, 包埋方案比较包括: ①海藻酸钠包埋  $\text{CaCl}_2$  交联; ② PVA 包埋 硼酸交联; ③ PVA+ 助剂包埋 硼酸交联. 实验结果表明, 方案①和③均有数个配方能达到颗粒的外观与手感要求, 经生物活性与机械强度比较, 海藻酸钠包埋方案最佳. 应用的颗粒直径为  $4.5 \pm 0.5\text{mm}$ , 压变强度 (25% 变形率) 约 40g/粒, 在装置中的充填空隙率为 32.7%.

### 2.3 操作的适宜 pH 值和喷淋率

(1) pH 值 固定化微生物颗粒充填滴滤塔后, 经一段时间通气 (含  $\text{H}_2\text{S}$ ), 由于代谢产物  $\text{SO}_4^{2-}$  在循环液中的积累, 操作液相环境酸化导致 pH 值降至  $< 2.0$ , 此时在循环液槽上设滴定管加入  $\text{NaOH}$  溶液, 调整 pH 值, 滴加速率每天调整 1 次. 进气  $\text{H}_2\text{S}$  浓度维持在  $500\text{mg}/\text{m}^3$  左右,  $\text{SV} = 19\text{s}^{-1}$ , 操作 pH 与去除率  $\eta$  的关系见图 3. 可见当 pH 上升至  $> 3$  时,  $\eta$  有下降趋势,

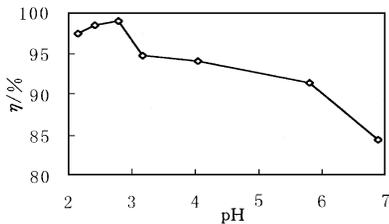


图3 pH 对去除率影响

硫氧化菌有中性、酸性和嗜酸性多种<sup>[5]</sup>,但由于滴滤塔已在低 pH 下运行一段时间,固定化颗粒内的硫氧化菌处于嗜酸性和酸性细菌优势态,对中性 pH 环境不适应,体现在  $S^{2-}$  代谢能力的下降,微生物在低 pH 环境下较强的  $S^{2-}$  去除能力,使操作中无需调整 pH 值,这对经济、简便的操作是有利的。

(2) 喷淋率 一般认为喷淋率(循环液流量/填充体积)的提高有利于生物脱臭过程<sup>[6]</sup>。但操作经济性也需考虑。本研究在进气  $H_2S$  浓度  $800\text{—}1100\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $SV = 19\text{s}^{-1}$ , 循环液 pH 1.7—2.5 条件下,测试了不同喷淋率  $P$  相

应的去除率  $\eta$  (图 4)。显然适宜的喷淋率为:  $0.17\text{—}0.23\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

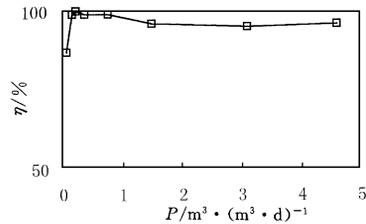


图4 喷淋率对去除率的影响

## 2.4 最大进气负荷

在较低的进气负荷下,通过提高气体流量和进气  $H_2S$  浓度  $c_{in}$ ,使滴滤塔的进气负荷  $L$  逐步提高,测定床层压降  $\Delta p$  和去除率  $\eta$  的变化,相应的 pH 值和喷淋率分别控制在  $\sim 2.0$  和  $2.5\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,结果如表 1。从  $\eta$  与  $\Delta p$  的变化情况看,能达到稳定处理效果 ( $\eta > 96\%$ ,  $\Delta p$  稳定)的进气负荷大致为  $6000\text{—}6500\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。与采用填料生物膜滴滤池工艺的相应指标<sup>[4,7]</sup>相比,提高 50%—250%。

表 1 进气负荷与处理效果

$t/d$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_{in}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	340	490	670	810	900	880	870	900	1110	910	1280	490
$\eta/\%$	100	98.8	94.6	97.7	92.4	99.1	99.4	99.1	96.3	94.5	91.9	87.8
$L/\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	1569	3618	4984	5981	6646	6498	6428	6646	8197	6720	9452	3618
$\Delta p/\text{Pa}$	243	304	314	324	355	344	344	344	405	425	456	679

## 2.5 操作过程调控

(1) 超负荷恢复 从表 1 可见,当进气  $H_2S$  负荷超过  $8000\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时,滴滤塔很快出现  $\Delta p$  上升和  $\eta$  下降的超负荷状态,从  $\Delta p$  的急剧上升与塔内可见黄色固体颗粒增加现象,可认定这是由  $S^0$  等中间代谢物积累造成塔内传递条件恶化而引起。通过反冲洗,塔内黄色固体基本消失,  $\Delta p$  恢复到起始态(243Pa)。将  $c_{in}$  和  $L$  分别调控在  $600\text{—}800\text{mg}/\text{m}^3$  和  $3200\text{—}4800\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,1 周中  $\eta = 53\%\text{—}64\%$ ,且黄色固体有新的积累,证明超负荷状态没有恢复;进一步降低  $c_{in}$  和  $L$  至  $< 400\text{mg}/\text{m}^3$  和  $< 2200\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,4d 后,  $\eta$  恢复至 95%;再次反冲洗后,  $c_{in} = 1000\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $L = 5000\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,  $\eta > 96\%$ ,超

负荷状态恢复。实验结果表明,超负荷恢复的关键是去除固定化微生物颗粒内外的固相中间代谢物(以  $S^0$  为代表)的积累。反冲洗可有效去除颗粒外的积累物,而颗粒内积累物的去除应使微生物处于  $S^0$   $SO_4^{2-}$  氧化优势态,根据液相混合培养氧化  $S^{2-}$  的研究结果<sup>[8]</sup>,替换微生物  $S^{2-}$   $S^0$  和  $S^0$   $SO_4^{2-}$  氧化优势态的主要影响因素是  $S^{2-}$  负荷率和溶解氧浓度。两者分别下降和上升有利于后一优势态。对于本实验的工艺条件,替换优势态的  $H_2S$  临界负荷大致为  $2000\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

(2) 再启动 生物脱臭操作中的另一个不正常操作态是  $H_2S$  供给停止。在以生物膜滴滤池处理含  $H_2S$  气体时<sup>[4]</sup>,停止供应  $H_2S$  12h 后

再供给,去除率恢复至 $> 94\%$ 的时间 $> 70\text{h}$ ,在同样操作条件下,本研究的相应实验值为 $< 25\text{h}$ (见图5),其中0—12h为停止 $\text{H}_2\text{S}$ 期.固定化微生物对再启动(最大冲击负荷变化)操作状态的适应性缘于:①在无 $\text{H}_2\text{S}$ 供给时生物量基本无损失;②存留在颗粒中的养份使微生物代谢活性能维持更长的时间.

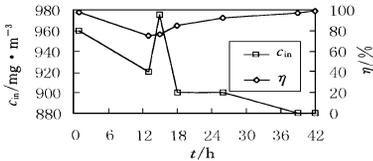


图5 停气-供气去除率的恢复

### 3 结论

(1) 液相 $\text{S}^{2-}$ 加富驯化的混合微生物絮体,以凝胶包埋后的固定化微生物颗粒具有氧化 $\text{H}_2\text{S}$ 气体的活性.

(2) 以固定化微生物颗粒充填的生物滴滤塔,适宜的操作 $\text{pH}$ 值和循环液喷淋率分别为 $1.8\text{—}4.0$ 和 $> 0.17\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ .

(3) 滴滤塔最大有效处理 $\text{H}_2\text{S}$ 的体积负荷为 $6000\text{—}6500\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ .

(4) 滴滤塔超负荷恢复的手段是反冲洗+ $4\text{d}$ 低负荷 $\leq 2000\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 运行.

(5) 滴滤塔再启动活性恢复周期 $< 26\text{h}$ .

### 参 考 文 献

- 1 Tartakovsky B et al. Coupled Nitrification-Denitrification Processes in a Mixed Culture of Coimmobilized Cells. Analysis and Experiment. Chem. Eng. Sci., 1996, **51**: 2327
- 2 Webster T S et al. Biofiltration of Odors, Toxics and Volatile Organic Compounds from Publicly Owned Treatment Works. Environmental Progress, 1996, **15**(3): 141
- 3 Yamagiwa K et al. Effects of Alginate Composition and Gelling Conditions on Diffusional and Mechanical Properties of Calcium-Alginate Gel Beads. Journal of Chem. Eng. of Japan, 1995, **28**: 462
- 4 李国建等. 生物法净化硫氢气体的研究. 环境工程, 1994, **12**(2): 18
- 5 郑善良等. 微生物学基础. 北京: 化学工业出版社, 1992. 464
- 6 Yang Y et al. Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide Design and Operational Parameters. Air & Waste, 1994, **44**: 863
- 7 郭静等. 生物滤池脱臭性能研究. 中国给水排水, 1996, **12**(2): 32
- 8 Buisman C J N et al. Kinetic Parameters of a Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur with Oxygen. Biotech. & Bioeng., 1991, **38**: 813

## • 环境信息 •

### Internet 环境科学信息资源检索网站简介

1. [名称] Environmental Information Source  
环境科学信息源

[网址] <http://www.deb.uminho.pt/fontes/envirinfo>

这一网站的信息包括环境科学方面的组织、商业、学术会议、出版物、在线数据库和软件、科学研究和教育等. 具体涉及的专业和研究领域有空气污染及其控制、生物技术、化学、生态学、环境影响与风险评价、环境法、环境污染、可持续发展、土壤与湿地和水与废水等等. 在它所提供的各种重要信息中, 还包括一个特殊的信息, 即其他各环境科学方面的网站目录(Web Directories). 通过这些目录, 可以进一步检索

到各种更重要的、更专业化的细微的信息资源的网站.

2. [名称] The Amazing Environmental Web Directory 惊异环境网站目录

[网址] <http://www.webdirectory.com/>

该网站是全球最大的环境检索工具. 提供大量主题词的检索. 主要包括农业、野生动物、艺术、能源、数据库、教育、劳资信息、森林与土地保持、政府机构、人类健康、消息与事件报道、公园与休闲、污染、市场与服务、出版物、资源再利用、自然科学与人文科学、可持续发展、交通运输等. 这些关键词是按英文字母排序的.

(武汉大学环境科学系 吴峰、黄柱梁和邓南圣供稿)