



移动扫码阅读

周珍雄,余姮蓉,王智佳,等. 低 pH 环境下生物滴滤池处理制药废水站含硫废气[J]. 能源环境保护, 2021, 35(2):46-50.

ZHOU Zhenxiong, YU Hengrong, WANG Zhijia, et al. Treatment of sulfur-containing waste gas from pharmaceutical wastewater treatment station by bio-trickling filter at low pH [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(2):46-50.

低 pH 环境下生物滴滤池处理制药废水站含硫废气

周珍雄¹, 余姮蓉¹, 王智佳², 孙永强^{1,*}

(1. 浙江工业大学工程设计集团有限公司, 浙江 杭州 310014; 2. 杭州澄天环保工程有限公司, 浙江 杭州 310015)

摘要:为提高制药废水站含硫废气处理效果,采用生物滴滤池为主体工艺进行提标改造,分析了污染物去除效果和 pH 值的影响程度。结果表明:系统对主要污染物的处理效果随着循环液 pH 值升高呈下降趋势,在 pH 值为 1.7 的条件下,生物滴滤池对 H₂S、甲硫醇、甲硫醚平均去除效率分别为 99.62%、85.09%、85.52%,平均去除负荷分别为 26.90、6.81、5.03 g/(m³·h)。

关键词:生物滴滤池;低 pH 环境;含硫废气

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)02-0046-05

Treatment of sulfur-containing waste gas from pharmaceutical wastewater treatment station by bio-trickling filter at low pH

ZHOU Zhenxiong¹, YU Hengrong¹, WANG Zhijia², SUN Yongqiang^{1,*}

(1. Zhejiang University of Technology Engineering Design group Co., Ltd, Hangzhou 310014, China;

2. Hangzhou Chengtian Environmental Engineering Co., Ltd, Hangzhou 310015, China)

Abstract: A biological trickling filter (BTF) was used as the major process of the upgrading and reconstruction project of a pharmaceutical wastewater station to improve the treatment effect of sulfur-containing waste gas. The pollutant removal effect and the influence of pH were analyzed. The results show that the removal of main pollutants decreases with the increases of pH of the circulating liquid. At pH of 1.7, the average removal rates of H₂S, methyl mercaptan, and dimethyl sulfide by BTF are 99.62%, 85.09%, and 85.52%, respectively, and the regarding average removal loads are 26.90, 6.81, and 5.03 g/(m³·h), respectively.

Key Words: Biological trickling filter; Low pH environment; Sulfur-containing waste gas

0 引言

随着国民经济的持续快速发展,能源消费的不断攀升,发达国家历经近百年出现的环境问题在我国近二三十年集中出现,呈现区域性和复合型特征,存在发生大气严重污染事件的隐忧,大气环境形势非常严峻,制药、化工等重点污染行业废气污染尤为突出。制药企业在生产过程中一些无

回收价值的副产品、有机溶剂往往排入废水处理系统,造成废水处理过程中产生大量的 VOCs,如甲苯、乙酸丁酯、二氯甲烷^[1]等;废水中含 N、S 等有机物成份,在微生物作用下,会产生 NH₃、H₂S、硫醇、硫醚等有毒有害及恶臭物质,这些废气的散发严重污染环境、危害人体健康和生态安全^[2]。

常见的 VOCs 治理技术可分为回收和销毁两大类^[3]。回收类主要包括吸收法、吸附法、冷凝和

收稿日期:2021-01-21;责任编辑:金丽丽

第一作者简介:周珍雄(1975-),男,湖北黄梅人,工程师,主要从事环保新技术研发、环境工程设计与 EPC 工作。E-mail:swfsyb@163.com

通讯作者简介:孙永强(1978-),男,山东安丘人,高级工程师,主要从事环保新技术研发、环境工程设计与 EPC 工作。E-mail:s_unyq@

163.com

膜分离等。吸收法对水溶性好的污染物处理效率较高,但存在二次污染风险;吸附法^[4]在废气湿度较高的工况下效率低、吸附剂吸附饱和后处置成本高;冷凝和膜分离技术在废气末端治理应用较少。销毁类主要燃烧、生物净化、等离子体和光催化等。燃烧法^[5]对运行管理要求较高,投资和运行成本高,适用于高浓度有机废气治理;低温等离子^[6]对有机污染物处理不彻底,存在爆炸风险^[7],一般不用于在制药化工行业;光催化氧化^[8]对有机污染处理不彻底,但处理后中间产物可生化性明显提高。生物净化技术是一项绿色技术,其原理利用附着生长在填料上微生物的新陈代谢过程,将污染物降解为 CO₂、水和无机盐等物质,并生成新的微生物细胞,可高效降解低分子量的有机硫化物和 H₂S、NH₃ 等无机物。国外在 20 世纪 90 年代开始已逐步实现工业化应用^[9],2000 年以来国内一些高校及科研机构积极开展这一领域研究并取得了一些成果^[10-14],近年来废气生物净化技术广泛应用于市政领域污水提升泵站、污水处理厂臭气处理,张纪文^[15]等将生物滤池应用于污水处理厂恶臭气体处理,赵炳军^[16]等将生物滴滤工艺应用于造纸污水站臭气处理等。

目前,废气生物净化系统运行 pH 环境大多控制为中性和弱酸性环境,但在低 pH 环境下应用较少。本文讨论将生物滴滤池在低 pH 环境下应用于制药企业废水站含硫废气处理,取得了良好的环境和社会效益。

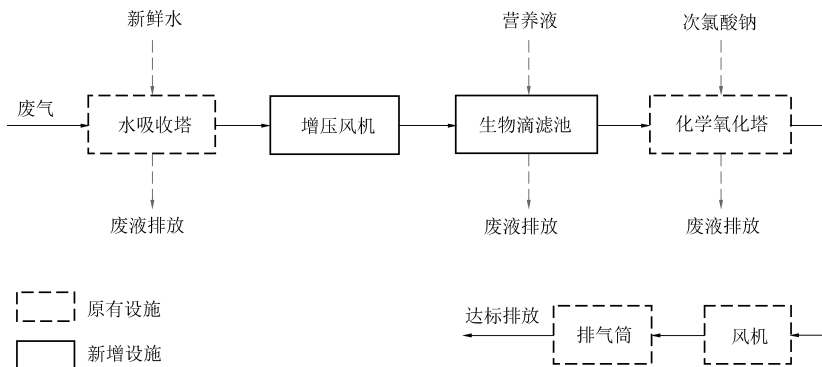


图 1 工艺流程示意图

Fig.1 Process flow diagram

废气在风机作用下首先进入水吸收塔,利用新鲜水进行吸收预处理,溶解部分水溶性较好的污染物,调节浓度及温度、湿度等。然后进入生物滴滤池,通过附着在生物填料上的混合微生物新陈代谢作用,将废气中的污染物作为碳源、能源加以利用,并降解为 CO₂、H₂O 以及其他简单无机

1 工程与方法

1.1 工程概况

湖北某制药企业废水站在日常运行过程中,调节池、AO 池、污泥干化房等处理单元产生废气,废气主要组分有 H₂S、甲硫醇、甲硫醚、乙酸乙酯等挥发性污染物和少量二氯甲烷、乙腈等。已建成一套“酸洗+碱洗+次氯酸钠氧化”废气系统处理,但废气源强波动较大时会有超标排放情况,且运行费用较高。因此,企业决定在原有处理设施基础上新增一套高效生物滴滤池处理设施,以加强缓冲能力并提高处理效率,确保废气长期稳定达标排放。

经测定,废气中主要污染物组分浓度见表 1。

表 1 废气中主要污染物浓度

Table 1 Concentrations of main pollutants in exhaust gas

mg · m ⁻³			
控制项目	平均浓度	峰值浓度	备注
硫化氢	135	150	
甲硫醇	40	50	
甲硫醚	30	40	
非甲烷总烃	5	10	
臭气浓度	7 500	9 700	无量纲

1.1.1 处理工艺

废气处理采用以“生物滴滤”为主体处理工艺,工艺流程见图 1。

物;在生物滴滤池调试期间及废气高浓度事故排放时,开启化学氧化单元,以降低污染物超标排放风险。系统运行过程排放的少量废液进入废水站好氧单元处理后外排。

1.1.2 处理装置

主体处理装置为生物滴滤池,采用钢骨架+玻

玻璃钢内胆复合结构,具有较强的耐腐蚀性能,设计主要参数见表 2。系统共两组,并联运行,主要由生物滴滤池、循环泵、营养液罐、药剂泵及相关管路组成。

表 2 生物滴滤池设计参数

Table 2 Design parameters of the biological trickling filter

项目	参数
单组处理能力/($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	10 000
设备规格/mm	12 000×3 000×3 200
填料层高度/m	1.5
有效停留时间/s	20
pH	≤2
循环液喷淋强度/($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	15~20

1.1.3 经济指标

生物滴滤池系统总投资费用约 120 万元。

生物滴滤池系统年(按年运行 300 天计)运行费用约 18.87 万元/年,平均处理量 $1\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$,投资费用约 6 万元,平均 $1\ 000\ \text{m}^3$ 处理成本约 1.31 元。

1.2 测定方法

H_2S 采用 QY-2 型双路烟气采样器采样,浓度 $>10\ \text{mg}/\text{m}^3$ 时采用碘量法分析测定,浓度 $<10\ \text{mg}/\text{m}^3$ 时采用亚甲基蓝分光光度法分析测定,每 3 d 测定一次。

甲硫醇、甲硫醚采用内衬铝箔复合膜袋采样,浓度采用气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析测定,每 3 d 测定一次。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

图 2、3、4 为生物滴滤池系统正常运行后一个月内的测定结果,生物滴滤池有效停留时间 20 s,循环液 pH 值维持在 1.7 左右。在监测期内, H_2S 进气平均浓度 $135\ \text{mg}/\text{m}^3$,平均去除率达 99.62%,最大去除率达 100%;甲硫醇进气平均浓度 $40\ \text{mg}/\text{m}^3$,平均去除率达 85.09%,最大去除率达 87.35%;甲硫醚进气平均浓度 $30\ \text{mg}/\text{m}^3$,平均去除率达 82.57%,最大去除率达 85.60%。本系统主要污染物进气浓度波动较小,在低 pH 环境下,生物滴滤池对 H_2S 去除效率接近 100%,对甲硫醇、甲硫醚去除效率达 80% 以上,系统运行高效、稳定。

系统对废气处理能力详见表 3。由表 3 可见,系统对 H_2S 的平均去除负荷达 $26.90\ \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,最大去除负荷达 $29.56\ \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$;对甲硫醇的平均去除负荷达 $6.81\ \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,最大去除负荷达

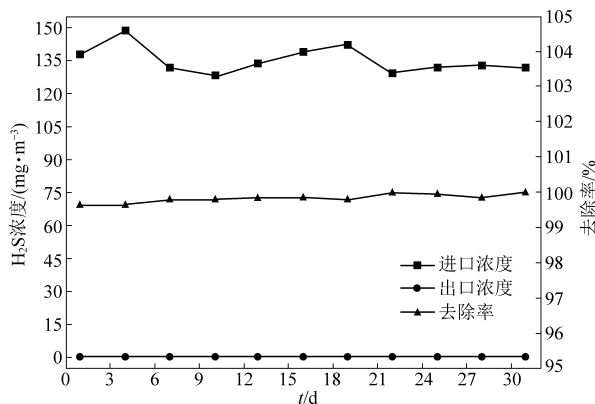
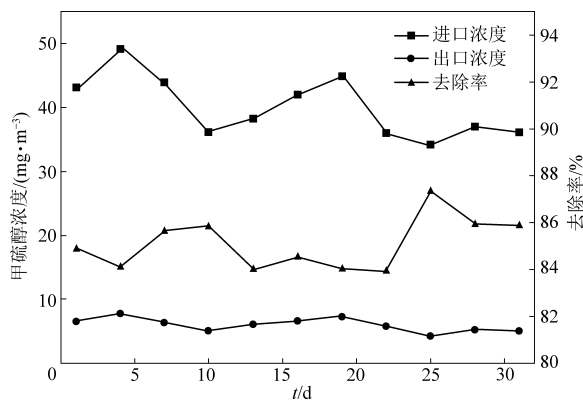
图 2 H_2S 去除率Fig.2 H_2S removal rate

图 3 甲硫醇去除率

Fig.3 Methyl mercaptan removal rate

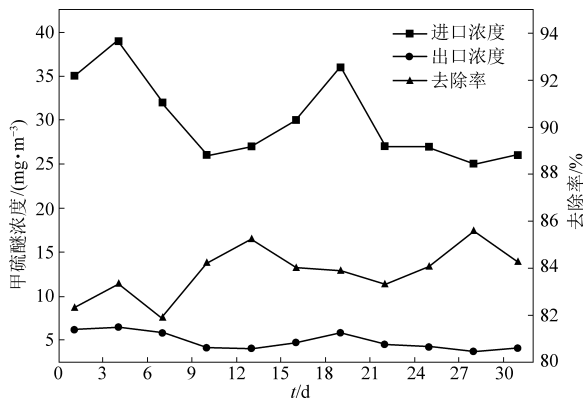


图 4 甲硫醚去除率

Fig.4 Methyl sulfide removal rate

$8.24\ \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,对甲硫醚的平均去除负荷达 $5.03\ \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,最大去除负荷达 $6.50\ \text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。系统对废气中主要污染物的去除能力较高。

2.2 微生物挂膜阶段循环液的 pH 值、温度变化及分析

图 5 为微生物挂膜阶段对循环液的 pH 值、温度测定结果,在监测期内,循环液最低温度 $21.1\ ^\circ\text{C}$,最高温度 $27.1\ ^\circ\text{C}$,平均温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 左右,在前 14 天循环液 pH 值不断下降,第 15 天~第 20

天 pH 值维持在 1.7 左右。温度在 20 ~ 30 °C 范围适宜微生物生长,微生物挂膜较快,随着微生物量的增加,循环液中 SO_4^{2-} (H_2S 、甲硫醇、甲硫醚在微

生物作用下 S 元素转化为 SO_4^{2-}) 浓度增大,循环液 pH 值不断下降,第 15 天后微生物系统与污染物浓度和负荷达到平衡,循环液 pH 值趋于稳定。

表 3 系统对废气中主要污染物的去除能力

Table 3 The main pollutant removal ability of the system from exhaust gas

污染物名称	去除率 / %		去除负荷 / ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	
	平均值	最大值	平均值	最大值
H_2S	99.62	100	26.90	29.56
甲硫醇	85.09	87.35	6.81	8.24
甲硫醚	83.82	85.60	5.03	6.50

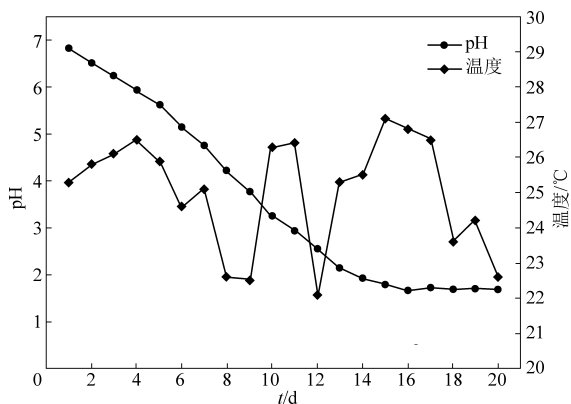


图 5 微生物挂膜阶段循环液 pH 值和温度变化

Fig.5 Changes of pH and temperature of circulating fluid at the microbial filming stage

2.3 循环液 pH 值变化对污染物去除效率的影响

为保持微生物良好的活性,通过需定期更换循环液转移系统中老化脱落的微生物及其它物质,并补充微生物生长所需养分,考虑低 pH 循环液排入废水处理影响好氧单元 pH 值,在生物滴滤池系统正常运行一个月后,将循环液 pH 值分别控制在 3.5、5.5 左右各运行 15 天。图 6 为循环液 pH 值控制在 3.5 左右时的监测数据, H_2S 、甲硫醇、甲硫醚平均去除效率分别降至 95.56%、79.44%、75.51%;图 7 为循环液 pH 值控制在 5.5 左右的监测数据, H_2S 、甲硫醇、甲硫醚平均去除效率分别降至 85.83%、71.31%、67.13%。由图 6、7 可见,随着循环液 pH 值升高,系统对 H_2S 的处理去除率仍然可达到 85% 以上,但对甲硫醇、甲硫醚处理效果不理想,总体处理效果呈下降趋势。对循环液不同 pH 值条件下系统对污染物处理效果进行对比分析,生物滴滤池在低 pH ($\text{pH} \approx 1.7$) 环境下污染物去除率较高,循环液外排时调节 pH 值后进入废水处理好氧单元。

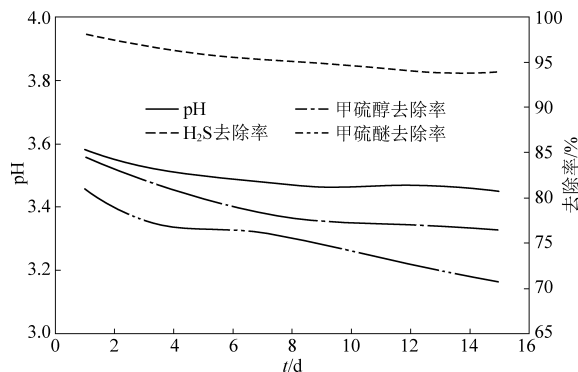


图 6 主要污染物去除率 (循环液 $\text{pH} \approx 3.5$)

Fig.6 Removal rates of main pollutants (circulating fluid $\text{pH} \approx 3.5$)

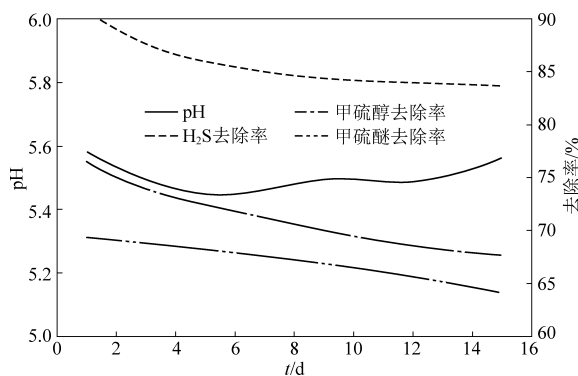


图 7 主要污染物去除率 (循环液 $\text{pH} \approx 5.5$)

Fig.7 Removal rates of main pollutants (circulating fluid $\text{pH} \approx 5.5$)

3 结论

生物滴滤池在低 pH 环境下,对硫化氢平均进气浓度 $135 \text{ mg}/\text{m}^3$,平均去除效率达 99.62%,平均去除负荷达 $26.90 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$;对甲硫醇平均进气浓度 $40 \text{ mg}/\text{m}^3$,平均去除效率达 85.09%,平均去除负荷达 $6.81 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$;对甲硫醚平均进气浓度 $30 \text{ mg}/\text{m}^3$,平均去除效率达 85.52%,平均去除负荷达 $5.03 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。循环液 pH 值升高系统对主要污染物的处理效果总体呈下降趋势,对循

环液不同 pH 值条件下系统对污染物处理效果进行对比分析,生物滴滤池在低 pH 环境下污染物去除效率较高。生物滴滤池系统平均处理量 1 000 m³/h 投资费用约 6 万元,平均 1 000 m³处理成本约 1.31 元。废水站废气各污染物排放达到《恶臭污染物排放标准》(GB 14544—93)和《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823—2019)标准要求。

生物滴滤池在低 pH 环境下运行,具有处理效率高、能耗低、投资费用和运行成本低、无二次污染等技术和经济优势,可推广应用于制药、化工等行业中低浓度含硫废气治理场合。

参考文献

- [1] 王晖,丁苗,饶钦全,等. 典型医化园区废气和环境空气中挥发性有机物污染特征 [J]. 环境监控与预警, 2018, 10 (6): 43-47.
- [2] 王罡. 工业污染源 VOCs 的危害及治理技术浅析 [J]. 资源节约与环保, 2020 (10): 70-71.
- [3] 代雪萍,王焱,谢晓峰,等. 挥发性有机物治理技术研究现状 [J]. 材料工程, 2020, 48 (11): 1-8.
- [4] 许颖. 活性炭吸附脱附工艺在涂料行业的应用 [J]. 广州化工, 2020, 48 (13): 101-103.
- [5] 滕富华,顾震宇,项敏,等. 蓄热式热氧化炉处理医化废气 [J]. 中国环保产业, 2015 (4): 4-7.
- [6] 胡志军,王志良. 脉冲电晕放电低温等离子体分解 NH₃ 的动力学及机理研究 [J]. 化工环保, 2017, 37 (4): 466-470.
- [7] 郭亚逢. 低温等离子体处理 VOCs 事故案例分析 [J]. 安全、健康和环境, 2019, 19 (5): 6-9.
- [8] 郭婧,戴友芝,刘林,等. 光催化氧化技术在环境治理方面的研究进展 [J]. 广东化工, 2019, 46 (16): 85-86.
- [9] 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]. Environmental Progress, 2003, 22 (2): 111-118.
- [10] 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): 8-12.
- [11] 孙珮石,王洁,吴献花,等. 生物法净化处理低浓度挥发性有机及恶臭气体 [J]. 环境工程, 2006, 24 (3): 38-42.
- [12] 杨百忍,王丽萍,梁煜新,等. 生物滴滤塔净化苯乙烯废气的强化启动及工艺性能 [J]. 环境工程学报, 2015, 9 (11): 5510-5514.
- [13] 鄧凌翔,王莉宁,陈建孟,等. 生物滴滤塔对疏水性 VOCs 气体的去除及其生物膜特性研究 [J]. 环境科学学报, 2020, 40 (7): 2417-2426.
- [14] 孙事昊,彭永臻,贾体沛,等. 填料对生物滴滤塔去除市政污水处理厂恶臭气体运行效果的影响 [J]. 北京工业大学学报, 2019, 45 (5): 493-501.
- [15] 张纪文,徐遵主,陆朝阳,等. 生活污水处理厂恶臭治理工程实例 [J]. 环境科技, 2020, 33 (6): 35-38.
- [16] 赵炳军,戴军,周珍雄,等. 生物滴滤工艺处理造纸污水站臭气的工程应用研究 [J]. 能源环境保护, 2014, 28 (6): 43-46.