

改进型生物过滤器对 H₂S 和 NH₃ 混合气体去除效果的研究

白 林¹, 龚兰芳², 罗庆林¹, 李雪梅¹

(1.四川农业大学, 四川 雅安 625014; 2.重庆市黔江区畜牧局, 重庆 黔江 409000)

摘要:生物过滤器去除恶臭气体的影响因素包括进气的容积负荷、填料湿度、填料层高度、填料中微生物种群和数量及填料层成分的变化,为进一步了解生物过滤器的去除效果,共设计4个处理组,分别编号为A、B、C和D,用猪粪堆肥、珍珠塔、活性蚯蚓粪和锯末按不同比例组成生物过滤器填料,并添加除臭优势菌种和蚯蚓处理H₂S和NH₃。结果表明,生物过滤器填料中微生物数量丰富,细菌和真菌在最高的C组分别达到(2.23~3.26)×10¹⁰ cfu·g⁻¹和(2.00~3.08)×10⁵ cfu·g⁻¹。在生物过滤器填料中各种形态氮和硫的分布不均匀,NH₄⁺-N与S²⁻-S由下向上递减,而NO₃⁻-N起初是下部高于上部,但随着运行时间的延长,上部的NO₃⁻-N逐渐高于下部。在该生物除臭系统中,用活性蚯蚓粪、堆肥和锯末混合填料(C)处理效果最好,是很好的生物过滤器填料,有存活的蚯蚓,其余3个处理均没有存活的蚯蚓。

关键词:生物过滤器;微生物;硫化氢;氨气;蚯蚓

中图分类号:X512 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)01-0185-09

Efficiency of H₂S and NH₃ Removal Through an Innovative Biofilter

BAI Lin¹, GONG Lan-fang², LUO Qing-lin¹, LI Xue-mei¹

(1. Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China; 2. Animal Husbandry Bureau of Qianjiang District, Qianjiang 409000, China)

Abstract: The factors effecting on malodor removal of a biofilter include the volume load at inlet, the humidity, height, microorganism species and the components of filling materials. In this study, four treatments(A, B, C and D) were designed according to components of filling materials in corresponding biofilter to learn more about its effecting on malodor removal. The filling materials were comprised of swine compost, perlite, earthworm cast and sawdust. Some fermentation agents and earthworm were also inoculated. The results were concluded as follows: There were abundance microorganisms in filling materials. The number of bacteria was up to (2.23~3.26)×10¹⁰ cfu·g⁻¹ and total number of fungi was up to (2.00~3.08)×10⁵ cfu·g⁻¹ at group C. The distribution of contents of nitrogen and sulfur in filling materials was uneven. The contents of NH₄⁺-N and S²⁻-S reduced from bottom to top of filling materials, and that of nitrate nitrogen was lower at bottom part than the upper part at first, however, it became reversed slowly with the extension of operating time. This showed that the microorganisms in filling materials were layered, the different microorganisms occupied different spatial locations, and decomposed different components in malodor. The best effect was achieved in group C, which filling material was comprised of swine compost, earthworm cast and sawdust, and a few earthworms were alive in group C, on the contrary, all earthworms were dead in group A, B and D. This showed that inoculating earthworm could directly reveal the effect of noxious gas degradation in a biofilter.

Keywords: biofilter; microorganism; hydrogen sulfide; ammonia; earthworm

H₂S 和 NH₃ 是有毒的、具有腐蚀性的恶臭空气污染源,广泛存在于养殖、食品加工及各种工业加工等

行业中^[1-3]。特别是在养殖业生产中,不仅给操作人员带来不快感,还可引起人和家畜的呼吸道疾病,而且进入大气后可造成酸雨和增加自然生态系统的负担。目前对臭气的处理方法很多,有水洗法、吸除法、药液处理法、生物过滤法、空气稀释法和臭氧氧化法等。其中用生物过滤法处理是一种经济有效、环境友好的污染控制技术,被广泛应用于处理臭气。

生物过滤法具有工艺简单、操作方便、处理成本

收稿日期:2009-06-04

基金项目:四川省科技厅“丘区射洪县循环经济型现代农业科技集成研究与示范”

作者简介:白 林(1970—),男,四川汉源人,博士(副教授),硕士研究生导师,主要从事动物生产与环境控制方向的研究。

E-mail:blin16@126.com

低、无二次污染等优点,国内外已进行了相关研究,Rattananapan^[4]用硫化物氧化细菌从浓缩的乳胶废水中移除H₂S;Akdemir^[5]用珍珠岩、沸石粉等天然填料移除家畜粪便堆肥中产生的VOCs;冯磊^[6]选用木块和多孔塑料为填料的堆肥生物过滤器对苯和甲苯混合废气的移除进行了研究。本实验以堆肥、珍珠岩、蚯蚓粪和锯末为主要填料的生物过滤器处理含H₂S和NH₃的混合气体,考察了混合气体的容积负荷、填料湿度、填料的pH和填料层高度对去除混合气体效果的影响及填料层成分的变化。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验菌剂:从蚯蚓粪中分离出8种菌株,包括1株真菌和7株细菌,其中具有降解H₂S和NH₃能力的分别有5株和3株,这些菌株经鉴定分属于芽孢杆菌属、产碱菌属和青霉属。

NH₃和H₂S气体:分别由氨水和氢氧化钠溶液、硫化钠和稀硫酸反应制得,模拟畜禽舍内主要臭气的排放,其主要性质见表1。

表1 NH₃和H₂S的主要性质

Table 1 The main physics property of NH₃ and H₂S

项目	分子式	检出极限/mg·m ⁻³	臭阈值/mg·m ⁻³	水溶性/g·L ⁻¹
硫化氢	H ₂ S	0.03	0.000 75	4.12
氨	NH ₃	1.00	0.004 50	511.00

1.2 实验方法

1.2.1 实验设计

本研究中生物过滤器是由直径36 cm、高120 cm的PVC管制成。为了预防堆肥和堆肥混合物被压缩,每一根圆柱由4层组成(每一层高25 cm),每一层都用橡胶封口,然后用硅胶密封,防止硫化氢和氨气泄露。在圆柱上准备了5个采样口,在柱的侧面开了下、中、上(50、80、110 cm)3个气体取样口,用于气体采样,在另一侧面开了上、下(70、90 cm)两个观察室和固体采样口。在每一根圆柱的底部有4 cm厚鹅卵石层,可使硫化氢和氨气通过底部时更好地扩散到圆柱中。每一层底部设置穿孔板,在穿孔板下面还留有4 cm的空隙间隔,堆肥和堆肥混合物填充在这个穿孔板间,即每一层有20 cm的填料。在最上一层有7 cm的间隙。氨和硫化氢混合气体由底部进入,通过填料向上运动,由顶部排出。定期向滤柱里加入氮磷营养液,以满足微生物生长的需要和保持填料的湿度。在

实验过程中,空气不断地以100 mL·min⁻¹的流量(速度)通过每个柱子。空气是以空压机输送进入,并且经过增湿器。

实验设计了4个处理。处理A:(作为对照)堆肥+锯末;处理B:堆肥+锯末+珍珠岩;处理C:堆肥+锯末+蚯蚓粪;处理D:锯末+珍珠岩+蚯蚓粪。

各处理均用锯末调节碳氮比例,使填料碳氮比(C/N)为(25~40)/1,加适量的水使混合填料的含水率调节到60% (w/w)。

1.2.2 接种

将分离纯化的8种菌株经普通培养基扩增,在30 °C 120 r·min⁻¹的振荡培养箱中培养15 h后在9 200 r·min⁻¹离心20 min,沉淀物再混合到40 mL的基础培养基中,与约200 g干重填料混合后再与相应的填料混合,载满菌种的填料填充在PVC柱内。填充的体积、高度、原始的生物量分别为0.26 L、110 cm和4.25 g·kg⁻¹干沉淀物载体。

1.3 分析方法

1.3.1 采样及测定方法

在实验运行期间,每隔2 d用大气采样器(北京检测仪器有限公司,CD-1)在生物过滤器填料层上、中、下3个气体采样孔进行采样30 min,代号分别为1、2、3,吸收液倒入三角瓶并及时进行分析;每隔5 d在上、下两个固体采样口采样约35 g,代号分别为4、5,固体样分成两份,一份风干处理以备后用,另一份又分成两份,一份及时测定pH,另外一份用来测定微生物指标。

1.3.2 分析方法

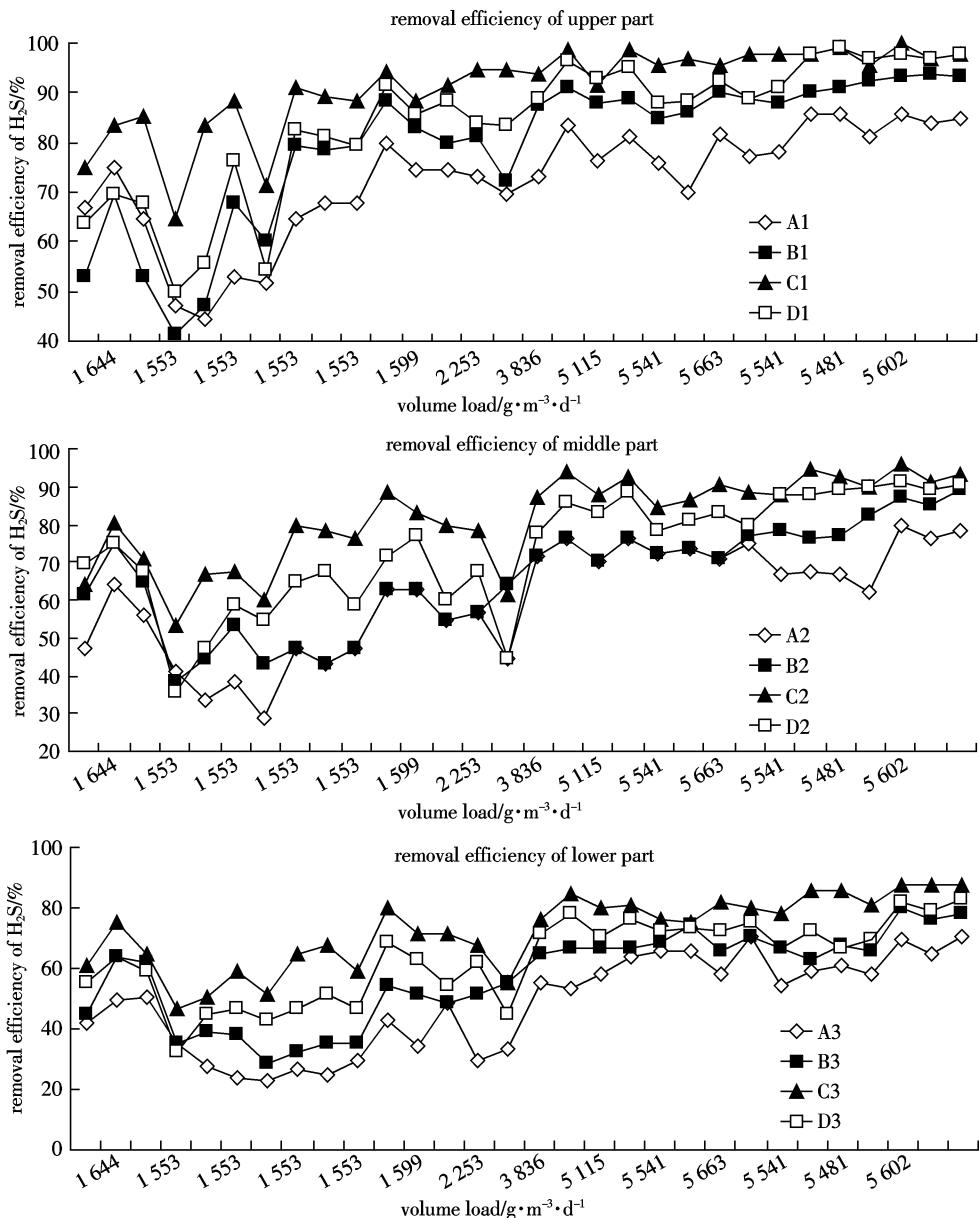
化学指标测定:气体样中H₂S的浓度采用碘量法测定,NH₃的浓度采用滴定法测定;pH值采用酸度计(成都世纪方舟科技有限公司,pHs-25)测试;含水率采用重量法测定;总氮采用凯氏定氮法^[7];填料中SO₄²⁻离子采用铬酸钡光度法;S²⁻采用碘量法。

微生物指标的测定:固体采样后,用普通牛肉膏蛋白胨培养基和沙氏琼脂培养基平板计数法测定真菌和细菌的数量。

2 结果

2.1 容积负荷对NH₃和H₂S去除率的影响

进气浓度的提高或气体流量的增加都会引起生物过滤器容积负荷的增加,生物过滤器的最大容积负荷是决定生物过滤器处理能力的一个重要参数。实验测定了不同容积负荷下NH₃和H₂S气体的处理率,结果见图1和图2。

图1 不同处理组不同容积负荷时 H_2S 的去除率Figure 1 Removal efficiencies of H_2S under different volume loads in different treatments

实验控制 H_2S 和 NH_3 的进气浓度分别为 $7.13\sim19.98 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $12.67\sim14.35 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 经生物过滤器处理, 去除效果稳定后, A 排除气体中 H_2S 、 NH_3 的浓度分别在 $1.91\sim3.31 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下; B 排除气体中 H_2S 、 NH_3 的浓度分别在 $0.85\sim3.27 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下; C 排除气体中 H_2S 达到 100 %去除, NH_3 的浓度在 $0.93 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下; D 排除气体中 H_2S 、 NH_3 的浓度分别在 $0.21\sim1.62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下。A 和 B 排除气体中 NH_3 的排放浓度达到三级排放标准, C 和 D 排除气体中 NH_3 的排放浓度达到二级排放标准; A 和 B 排除气体中 H_2S 的排放浓度未达到排放标准, D 排除气体中 H_2S 的排放

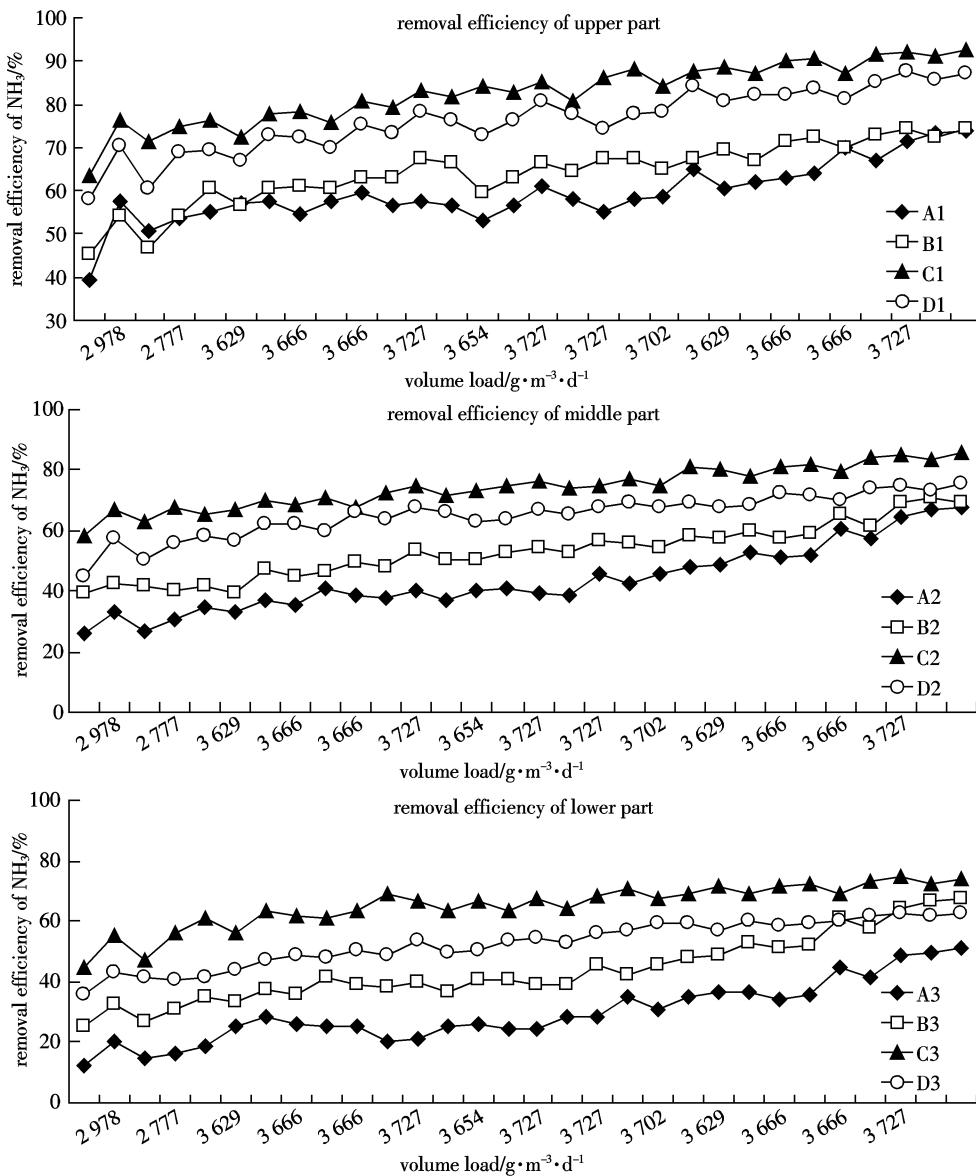
浓度达到三级排放标准, C 排除气体中 H_2S 的排放浓度达到一级排放标准。

2.2 柱高对 NH_3 和 H_2S 去除率的影响

在气体流量为 $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 填料湿度为 60%~65%, 室温为 30°C 的条件下, 考察了填料层高度分别为 50、80、110 cm 时 H_2S 和 NH_3 的去除率。实验结果见图 3 和图 4。

2.3 填料的湿度对 NH_3 和 H_2S 去除率的影响

根据容积负荷和填料高度对去除率的影响结果表明, C 的去除效率最好, 选用 C 考察了不同含水率对 H_2S 和 NH_3 去除率的影响, 结果见图 5。

图 2 不同处理组不同容积负荷时 NH₃ 的去除率Figure 2 Removal efficiencies of NH₃ under different volume loads in different treatments

当去除效果稳定后,向填料柱倒入 45 mL 营养液,并记录了在倒入新鲜营养液后连续运行 25 h 期间生物过滤器的去除率,结果见图 6 和图 7。

2.4 生物过滤器中填料组成成分变化

在生物过滤器运行过程中,定期取填料测定其中的 T-N、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、S²⁻以及 SO₄²⁻含量,见图 8 和图 9。

2.5 生物过滤器填料 pH 变化

生物过滤器填料的 pH 是影响微生物生长以及反应器性能的参数之一。在实验中测定了生物过滤器各高度填料的 pH 在整个运行过程中的变化,见图 10。

2.6 生物过滤器内微生物数量的变化

在 H₂S 和 NH₃ 对生物过滤器进行驯化和处理气体过程中,定期取样测定生物过滤器填料中的微生物数量,测定结果如图 11 和图 12 所示。

2.7 生物过滤器内蚯蚓数量的变化

本实验在生物过滤器运行前,在各处理组填料的最上层分别装入形态大小一致的赤子爱胜蚓 20 条,其体长 100 mm、体宽 4 mm、体节 110 个,作为实验填料受污染的生物指示剂。运行结束后倒出上层填料,计数各处理组存活的蚯蚓数量。结果只有 C 处理还有 5 条活的蚯蚓,其余 3 个处理均没有存活的蚯蚓。

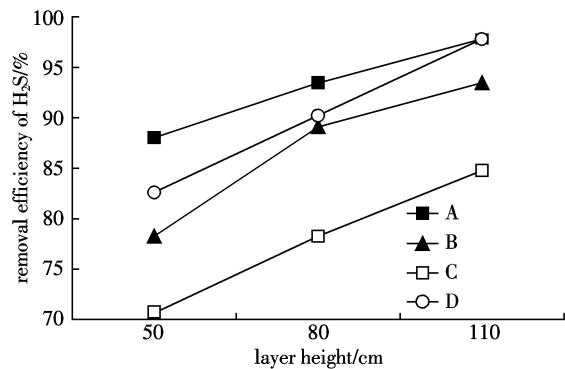
图3 不同处理组不同填料层高度 H₂S 去除率

Figure 3 The H₂S removal efficiencies at different heights of filling material in different treatments

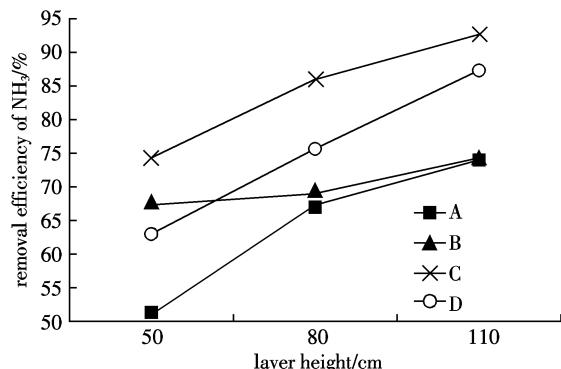
图4 不同处理组不同填料层高度 NH₃ 去除率

Figure 4 The NH₃ removal efficiencies at different heights of filling material in different treatments

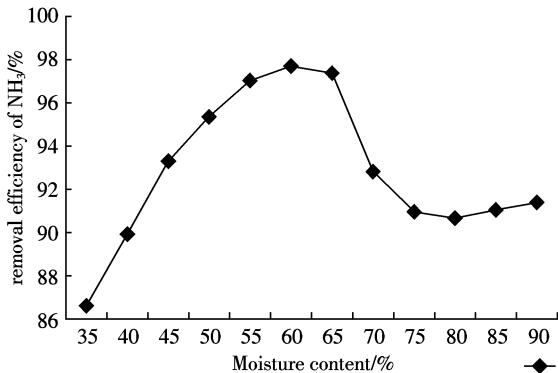
图5 不同处理填料层湿度对 NH₃ 和 H₂S 去除率的影响

Figure 5 The effect on material humidity to NH₃ and H₂S removal efficiency of different treatments

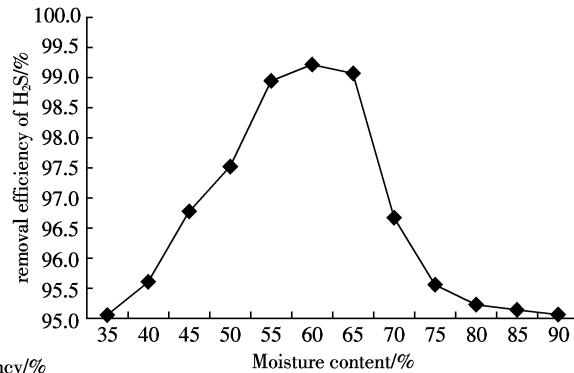
图6 H₂S 去除率变化

Figure 6 Variation of H₂S removal efficiencies

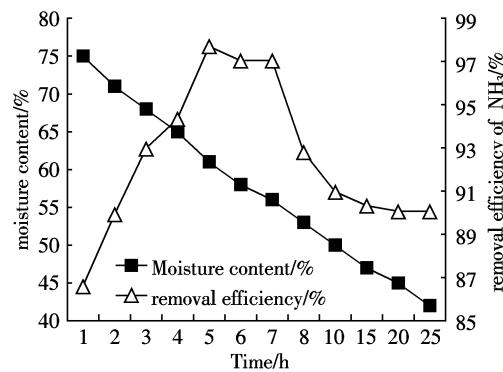
图7 NH₃ 去除率变化

Figure 7 Variation of NH₃ removal efficiencies

3 讨论

3.1 NH₃ 和 H₂S 的去除效果

图1和图2表明在实验开始时,H₂S和NH₃去除率升高,可能是由于填料的吸收或吸附作用,当填料吸附达到饱和后,去除率迅速下降。随着时间延长填料中微生物量增加,去除率也随之增加,当填料中微生物达到一定数量时,H₂S和NH₃的去除率维持在一

个稳定水平。在第15 d,增大容积负荷的冲击,H₂S和NH₃的去除率迅速下降,随着时间的延长,去除率逐渐升高,当容积负荷在一定范围时,H₂S和NH₃的去除率维持在一个范围内波动。表明在相同的容积负荷下,H₂S和NH₃的去除效果C>D>B>A。

图3和图4表明NH₃和H₂S的去除率均随填料层高度的增加而增大。当填料层高度增加时,NH₃和H₂S穿过填料层的路径增大,停留时间变长,与营养

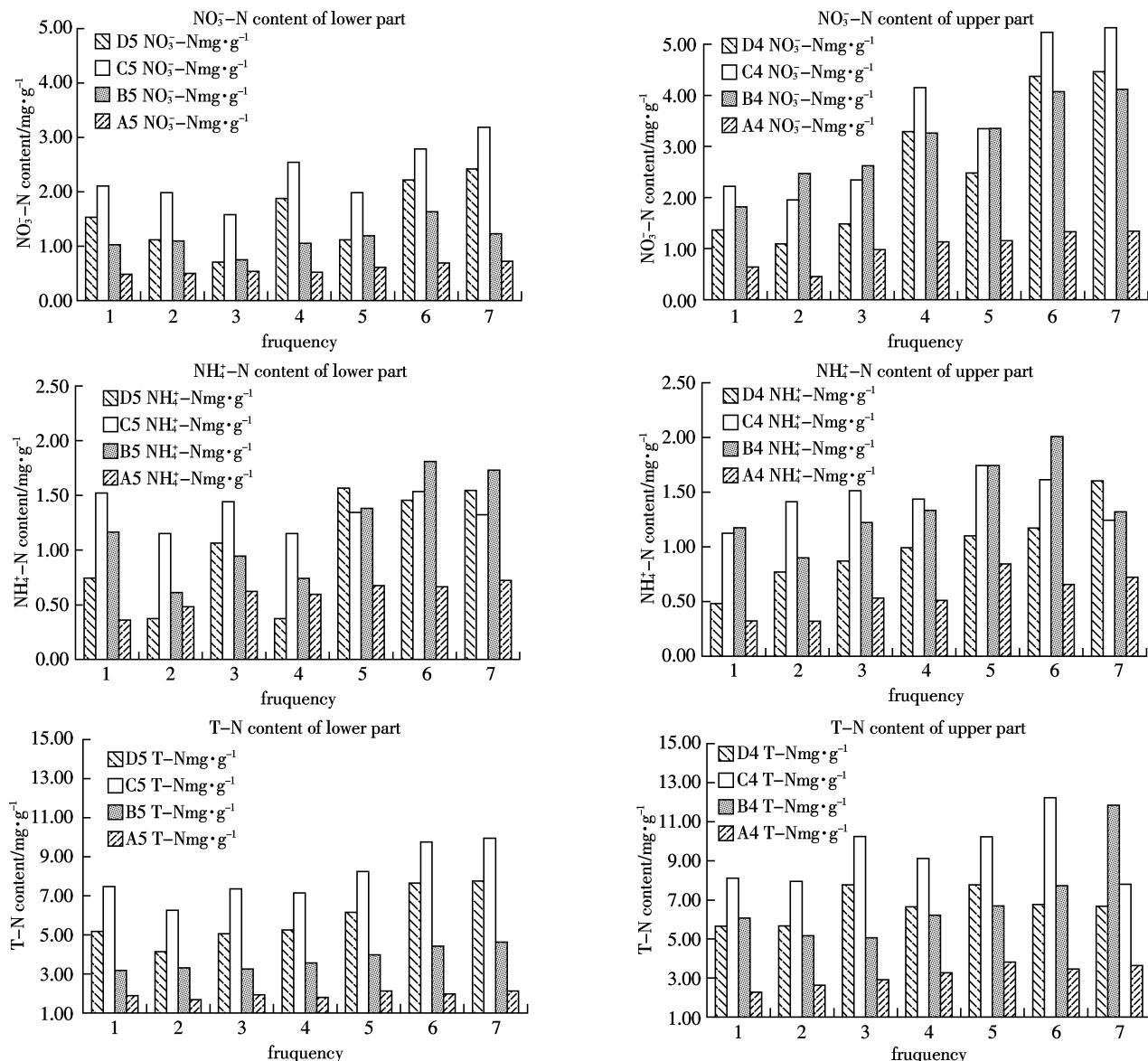


图 8 不同处理的不同高度上填料层 N 的变化

Figure 8 Variation of nitrogen of filling material at different layer heights of different treatments

液及生物膜的接触反应时间增加，去除率相应提高，但此时气体通过生物过滤器的压力损失也随着填料层高度的增加而增大。尽管增加填料层高度可提高去除率，但在实际操作中必须依据进气质量浓度以及净化要求来计算填料层高度，否则一味地增加填料层高度，对净化效率的提高是微不足道的，也是不经济的。

图 5 表明当填料湿度较低时，影响生物过滤器的去除效果，可能由于湿度过低，对微生物繁殖不利，造成微生物数量减少；当填料湿度过高时，填料颗粒间形成“气体短路”，使臭气与填料的接触面积减少，从而降低了 NH₃ 和 H₂S 的去除效果。实验表明填料湿度在 58%~68% 范围时 NH₃ 和 H₂S 的去除效果良好，

本实验确定填料的湿度为 62%~65%。

图 6 表明 H₂S 在新换营养液的 1.5 h 去除率略低于正常水平，去除率从 97.25% 逐渐升高到 97.55%，当湿度从 75.35% 下降到 65.45% 时恢复到正常水平，并保持去除率在 97.55% 以上达 5 h，之后去除率和湿度均下降。图 7 表明 NH₃ 在新换营养液 4.5 h 内去除率略低于正常水平，当 NH₃ 的去除率从 84.55% 逐渐升高到 93.75% 时，湿度从 75.35% 下降到 65.45%。湿度保持在 55%~68% 时，去除率在 97.55% 以上达 5 h，之后去除率和湿度均下降，由此可见，每天加入 45 mL 营养液是合适的，能使湿度保持在 55%~68% 范围内，并且去除率最好。

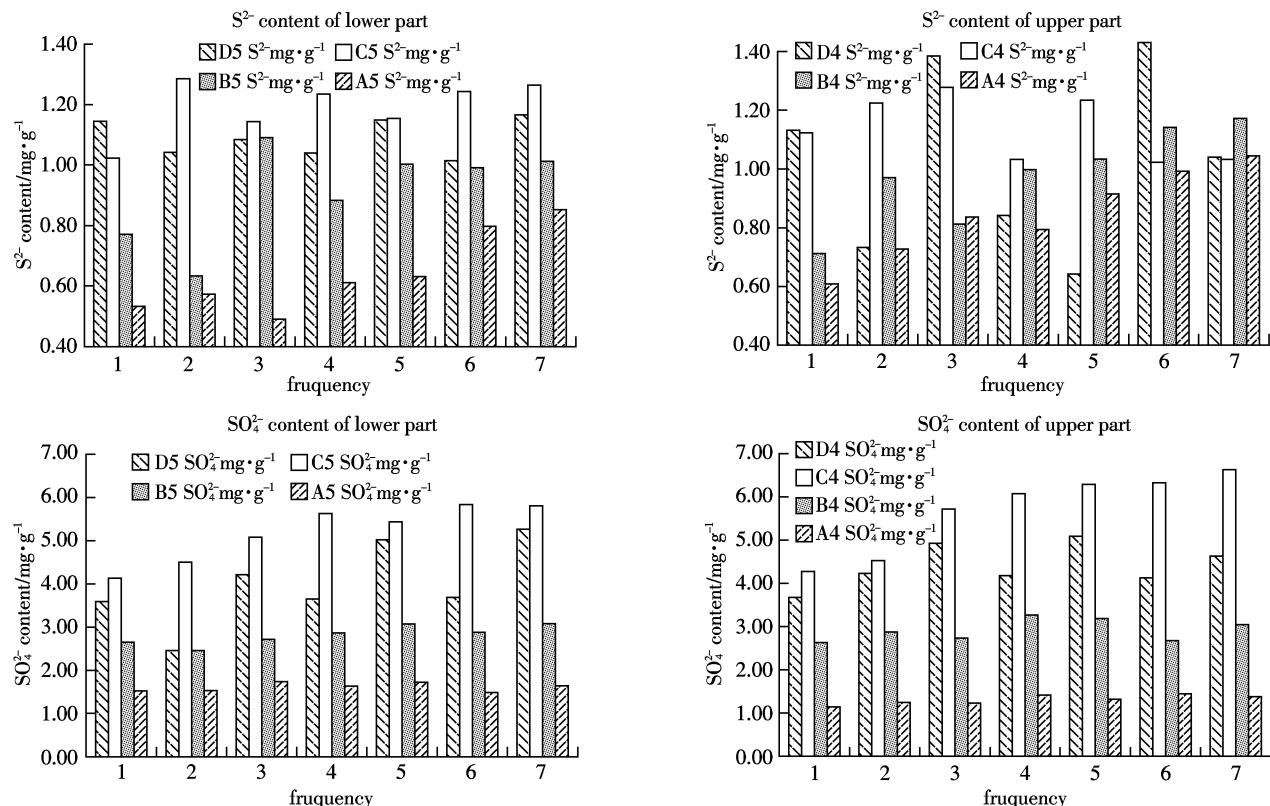


图9 不同处理的不同高度上填料层 S 的变化

Figure 9 The variation of sulphur of filling material at different layer heights of different treatments

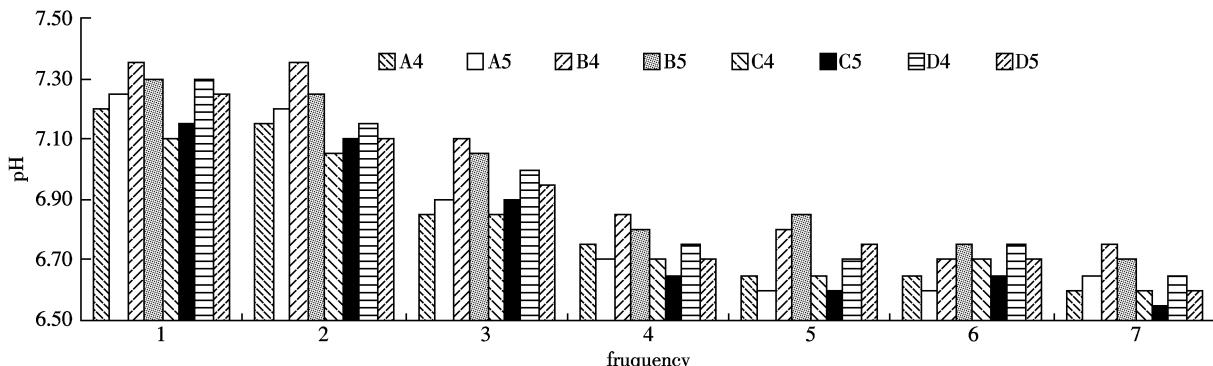


图10 不同处理的不同高度上填料 pH 变化

Figure 10 The variation of pH of filling material at different layer heights of different treatments

3.2 填料组成

图8说明在生物过滤器运行期间填料中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 和 T-N 含量的变化。如图所示,填料中的 NO_3^- -N 和 T-N 随反应器运行时间的延长而逐渐增加, NH_4^+ -N 在运行期间浓度基本处于稳定,由此可见在生物过滤器中 NH_4^+ -N 的累积增加主要是由于 NH_3 在填料里的吸收和吸附作用, 当填料达到饱和后基本保持不变, 而 NO_3^- -N 总含量的增加说明有 NH_4^+ -N 被转化为 NO_3^- -N。结果表明, NH_3 的去除是生物降解、吸收和吸附共同作用的结果, 填料中的 T-N 一直保持稳定的

趋势上升, 表明生物过滤器里微生物一直降解 NH_3 , 并使 N 固定在填料中, 从而增加了填料中的 T-N 含量。

图9表示不同高度填料中的硫离子和硫酸根离子的含量。由图9可知, H_2S 在填料中主要是被转化成 SO_4^{2-} , 并随着时间的延长, 填料中 SO_4^{2-} 逐渐增加, 而 S^{2-} 含量基本处于平衡状态。由此可见, 在生物过滤器中 S^{2-} 主要是由于 H_2S 在填料里的吸收和吸附作用, 当填料达到饱和后基本保持不变, 而 SO_4^{2-} 含量的增加说明有 H_2S 被降解, 表明 H_2S 的去除是生物降解、吸

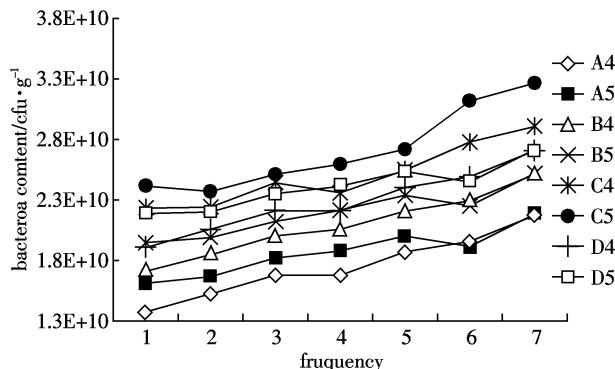


图 11 不同处理填料中细菌数量变化

Figure 11 Variation of quantity of bacteria in filling material of different treatments

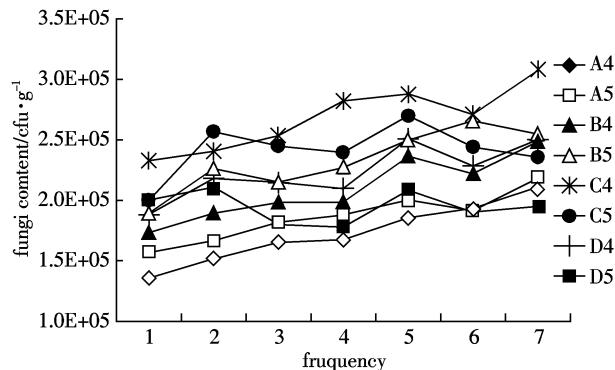


图 12 不同处理填料中真菌数量变化

Figure 12 Variation of quantity of fungi in filling material of different treatments

收和吸附共同作用的结果,填料中的 SO₄²⁻-S 一直保持稳定的趋势上升,表明生物过滤器里微生物一直降解 H₂S,并使硫固定在填料中,从而增加了填料中硫含量。

图 8、图 9 表明在填料中各形态的氮和硫分布是不均匀的,氨氮由下向上递减;而硝酸盐氮起初是下部高于上部,随着运行时间的延长,上部高于下部。这说明随着时间的延长,在反应器内部微生物降解 NH₃,使 N 转化成 NO₃⁻-N 的量增多;S²⁻也由下向上递减,而硫酸根离子上部一直高于下部;同时也说明在生物过滤器内部微生物是分层生长的,不同的微生物占有不同的空间位置,所降解的臭气成分不一样,所以填料中各成分的含量变化也不一样。

3.3 pH

在生物过滤处理臭气过程中,填料的酸化往往会引起反应器性能的下降,特别是在高污染负荷运行下的细菌生物过滤系统。在本实验运行期间,填料的 pH 在 6.10~7.65 之间变化。如图 10 表明,pH 从开始的 6.80 迅速增加到 7.65,这有可能是填料吸附大量的氨

所引起的,而随着运行时间的延长,pH 逐渐减少到 6.8~7.1,产生这种现象的可能原因是 NH₃ 的生物降解转化为 NO₃⁻-N, H₂S 降解为 SO₄²⁻也能引起填料 pH 下降。实验结果表明生物过滤的填料没有酸化发生,这对维持高性能生物过滤反应器的长期稳定运行是有利的。

3.4 微生物和蚯蚓数量

图 11、图 12 表明经含有 H₂S 和 NH₃ 的气体驯化后,生物过滤器填料中的细菌、真菌均有所增加,以 H₂S 和 NH₃ 为能源合成新细胞。由填料 pH 变化可推测,H₂S 和 NH₃ 氧化降解产物可能均为酸性,当提高进气浓度并进行较长时间的运行,测定填料中微生物的数量,得出填料中微生物的数量均有所增加,最后数量基本维持不变,说明已到生长稳定期。图 11、图 12 表明处理 C 的细菌和真菌数量均多于其他处理组,最适合微生物的生长,处理效果最好,其次是 D,A 的细菌和真菌数量最少,处理臭气的去除率也最差,与前面结果相符合。

据相关研究报道^[8-9],蚯蚓对硝酸盐和硫酸盐有很好的耐受性,本实验的硝酸盐和硫酸盐浓度在蚯蚓的耐受范围内,而 A、B 和 D 均没有存活的蚯蚓,说明这 3 个处理组的臭气在到达上层时的浓度对蚯蚓造成生命危害,只有 C 的臭气在到达上层时的浓度对赤子爱胜蚓基本没有危害,达到蚯蚓的耐受范围。

4 结论

利用 PVC 管设计的圆柱型生物过滤器研究了在猪粪堆肥中添加珍珠岩、蚯蚓粪、锯末和添加降解 H₂S 和 NH₃ 的优势菌群对 H₂S 和 NH₃ 的去除效果。用蚯蚓粪改良的猪粪堆肥对 H₂S 和 NH₃ 的去除率显著高于传统的猪粪堆肥的去除率,是很好的生物过滤器填料,有存活的蚯蚓,其余 3 个处理均没有存活的蚯蚓。实验表明去除 H₂S 和 NH₃ 的主要作用是填料的吸附、吸收和微生物的降解。在各处理组生物过滤器填料内部中微生物数量丰富,分层生长,不同的微生物占有不同的空间位置,降解臭气成分不一样,导致填料中各种形态的氮和硫分布不均匀,NH₄⁺-N 与 S²⁻-S 由下向上递减,而 NO₃⁻-N 起初是下部高于上部,随着运行时间的延长,上部的 NO₃⁻-N 逐渐高于下部。

参考文献:

- [1] Tang K, Baskaran V, Nemati M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining in-

- dustries[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 44(1):73–94.
- [2] Wang Q H, Zhang L, Tian S, et al. A pilot-study on treatment of a waste gas containing butyl acetate, n-butyl alcohol and phenylacetic acid from pharmaceutical factory by bio-trickling filter[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 37(1):42–48.
- [3] Wu Ben Zen, Feng Tien Zhi, Sree Usha, et al. Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 576 (1):100–111.
- [4] Rattanapan C, Boonsawang P, Kantachote D. Removal of H₂S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1):125–130.
- [5] Akdemir A, Turan N G, Ergun O N. Removal of volatile organic compounds by natural materials during composting of poultry litter[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2):798–803.
- [6] 冯磊, 李润东, 李延吉. 堆肥生物过滤器净化苯、甲苯混合废气的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3):511–515.
- FENG Lei, LI Run-dong, LI Yan-ji. Experimental study on benzene and toluene purifying by composting bio-filter [J]. *Transaction of Environmental Engineering*, 2009, 3(3):511–515.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Soil agrochemistry analysis method[M]. Beijing: Chinese Agriculture Science and Technology Publishing House, 2000.
- [8] 李军状, 罗兴章, 郑正, 等. 蚯蚓生态滤池处理农村生活污水现场试验研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(12):11–16.
- LI Jun-zhuang, LUO Xing-zhang, ZHENG Zheng, et al. Study on rural sewage treatment by earthworm biofilter in field tests[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2008, 30(12):11–16.
- [9] 方彩霞, 罗兴章, 郑正, 等. 改进型蚯蚓生态滤池处理生活污水研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(1):22–25.
- FANG Cai-xia, LUO Xing-zhang, ZHENG Zheng, et al. Study on modified earthworm biofilter for treatment of domestic Sewage[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(1):22–25.