

Hydrogen Sulfide Production and Management Research of Karamay Petrochemical Industrial Park Sewage Treatment Plant

Bingwei Liu¹, Yin Wang¹, Jie Bai¹, Juan Li¹, Qunhui Wu², Xianglong Hong², Chunxue Wu^{2*}

¹Karamay City Drainage Management Office, Karamay Xinjiang

²University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Email: tyfond2@126.com

Received: Jan. 5th, 2016; accepted: Jan. 22nd, 2016; published: Jan. 28th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Due to the particularity of high sulfur contained in the sewage treatment plant, the concentration of hydrogen sulfide in the wastewater treatment plant of the petrochemical industrial park is seriously overweight, which seriously affects the health of the workers and the surrounding environment. In order to control the safety hazard caused by hydrogen sulfide, water plants mainly adopts the trinity comprehensive treatment method, including controlling the oxygen of source water, catalyzing sulfide in the process and centralized collection and processing in the end. The comprehensive treatment method highlighted the preventive effect of the preventive control method and the process catalytic method, which reduced the pollution of hydrogen sulfide in sewage treatment plant from the source.

Keywords

City Sewage Treatment Plant, Hydrogen Sulfide, Source Control, Process Catalysis, End Collection

克拉玛依石化工业园污水处理厂硫化氢的产生及治理研究

刘兵伟¹, 王银¹, 白洁¹, 李娟¹, 邬群辉², 洪骧龙², 邬春学^{2*}

*通讯作者。

文章引用: 刘兵伟, 王银, 白洁, 李娟, 邬群辉, 洪骧龙, 邬春学. 克拉玛依石化工业园污水处理厂硫化氢的产生及治理研究[J]. 水污染及处理, 2016, 4(1): 22-29. <http://dx.doi.org/10.12677/wpt.2016.41004>

¹克拉玛依市排水管理处, 新疆 克拉玛依

²上海理工大学, 上海

Email: tyfond2@126.com

收稿日期: 2016年1月5日; 录用日期: 2016年1月22日; 发布日期: 2016年1月28日

摘要

由于进厂污水含硫高的特殊性, 石化工业园污水处理厂车间内硫化氢浓度严重超标, 严重影响职工健康和周边环境。为治理硫化氢安全隐患, 水厂主要采用从源头来水充氧控制、过程硫化物的催化、末端集中收集处理三位一体综合处理方法。突出了预防性控制法和过程催化法在治理硫化氢中起到了防患于未然, 从源头上减少了污水处理厂硫化氢的污染问题。

关键词

城市污水处理厂, 硫化氢, 源控制, 过程催化, 末端收集

1. 序言

石化工业园污水处理厂采用气浮 + S3D 池 + 二级曝气生物滤池 + 反硝化滤池的污水处理工艺, 设计规模 5 万 m^3/d 。因为石化工业园污水处理厂接手白碱滩区的生活污水和石化工业园区的含油工业废水, 导致硫酸盐含量高, 在污水处理厂内释放大量的硫化氢气体, 对工作人员造成伤害, 并严重污染了周边的空气质量。石化工业园污水处理厂的硫化氢气体主要产生于曝气池、预处理间、气浮间、储泥池、污泥脱水间以及反硝化生物滤池。

污水中的含硫化合物是 H_2S 的前体, 其来源主要有: 生活污水, 一般含有 30 mg/L ~60 mg/L 的硫酸盐, 3 mg/L ~6 mg/L 的有机硫(主要由蛋白质类物质产生), 4 mg/L 的磺酸盐; 某些含硫工业废水, 即使经过石灰处理, 仍然会显著增加废水中硫酸盐的浓度; 以及含盐地下水的渗入[1]。SRB 的硫酸还原活动是 H_2S 的主要成因, 依据 rRNA 分析结果, SRB 可以分为 4 组(革兰氏阳性、革兰氏阴性、嗜温菌、嗜热菌) 14 属[2]-[4]。 H_2S 的危害是总所周知的。

在废水的厌氧生物处理中, 硫化物的量达到致害浓度时, 将造成厌氧氨氧化菌的活性下降、生长率降低, 降解有机物的速率变慢, 使厌氧生物处理系统恶化, 导致非竞争性抑制。各种研究成果报道中关于硫化物的毒性抑制浓度范围相差甚远, 其值为 100~1000 mg/L 之间, 这可能与试验条件、污泥驯化方法与驯化程度、反应器类型、基质性质、负荷率、反应器内的 pH 值等因素有关[5]。

正常情况下, 厌氧装置进水中硫酸盐的还原产生了硫化物, 其基本条件是厌氧情况下, 其作用的主体是硫细菌(SRB), 这一现象常常严重的影响厌氧装置的正常运行, 甚至使厌氧工艺过程不能适应高硫酸盐废水的处理[6]。

众多研究者认为, 硫化物的极限浓度为 200 mg/L , H_2S 极限浓度为 50 mg/L 。硫化物对硫细菌的抑制可能是硫化物与细胞色素中的铁和含铁物质的结合, 导致电子传递链条失活造成的。同样的原因, 硫化物对硫细菌的浓度抑制阈也无定论。Lawrence [7]等人认为, 硫化物浓度大于 200 mg/L , 系统将被破坏; Buisman 提出硫化物浓度超过 900 mg/L , 硫酸盐还原作用受到明显的影响。

2. 硫化氢的治理

目前国内污水处理厂 H_2S 污染的控制措施主要以末端治理为主[8]。直接对硫化氢气体进行化学吸收、催化氧化等, 这些方法虽然能降低空气中硫化氢气体含量, 但是并不能从根本上抑制硫化氢气体的产生。通常, 污水处理厂在治理污水中的硫化物污染和由此产生的硫化氢气体污染时, 都是单独进行处理, 当水质中硫化物浓度降低到 1 mg/L 以下时, 达到污水处理厂污染物排放标准时即不再进行处理水中的硫化物, 而实际工况中, 污水处理厂中硫化氢气体主要来自液相, 由于车间几乎密闭, 空气流通困难, 加上硫化氢气体密度比空气大, 导致硫化物以硫化氢气体的形式在车间集聚, 由亨利定律计算得到, 标准情况下水中硫化物含量为 1 mg/L 时, 对应空气中硫化氢气体含量达到 270 ppm 以上, 远远超出硫化氢气体车间卫生标准的 10 ppm , 因此对小于 1 mg/L 的含硫化物污水进一步进行处理是有必要的, 有利于降低空气中硫化氢气体含量。废水中硫化物的质量浓度为 10 mg/L 以下时, 一般采用生化法处理, 但是该方法对菌种选择以及微生物的生存环境条件控制工艺复杂, 除硫化物速率慢, 去除硫化物时会生成 H_2SO_4 , 腐蚀破坏管道。

石化园污水处理厂来水中含有大量工业废水与生活污水相参杂, 水质复杂, 并且经过了 27 公里长的密闭管线输送, 不适合使用生物法进行处理, 在实际应用中空气吹脱法、双氧水氧化法(硫酸锰催化氧化法)和末端集中收集处理法的成本相对较低, 安全可靠、处理效果较好不会造成二次污染。基本上做到从源头上遏制了硫化氢产生的环境和减少产生硫化氢的物质。

2.1. 源头治理

利用硫酸盐还原菌的厌氧特性, 在来水中曝气的方式来增加水的氧的浓度, 从而抑制硫酸盐还原菌的生长繁殖, 从而也就减少了硫化氢的产生。同时通过氧化, 可将废水中的 S^{2-} 氧化成 SO_3^{2-} , 消除 S^{2-} 污染, 是一种处理含硫废水的常规方法[9], 反应方程式为: $2\text{S}^{2-} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ 。

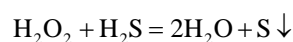
我们分别控制不同溶解氧浓度 0 mg/L , 3.0 mg/L , 4.5 mg/L 和 9.0 mg/L 培养 SRB, 生长曲线如图, 由图 1~4 可见, SRB 菌株在培养初期受溶解氧等因素影响细胞数量减少, 但经过适应期后根据溶解氧浓度细胞生长呈不同的规律。在溶解氧浓度 3.0 mg/L 时细菌平稳地维持在 $10^1 \sim 10^4$ 个/mL 数量级, 在溶解氧浓度 4.5 mg/L 时也有一组菌数达到 10^3 个/mL; 但在过高浓度的溶解氧(9.0 mg/L)时 SRB 不能生存, 耐氧浓度极限为 4.5 mg/L 左右。实验结果说明 SRB 可在一定溶解氧浓度下生存生长。

从试验数据来看, 往水里曝气后, 水里的溶解氧的浓度升高, 对硫酸盐还原菌的抑制作用就越大, 当溶解氧浓度超过 4.5 mg/L 时, 能抑制硫酸盐还原菌停止繁殖, 溶解氧浓度 $< 4.5 \text{ mg/L}$ 时, 也有抑制作用, 但明显还能生长繁殖。

2.2. 过程催化氧化

1) 双氧水氧化法

污水中硫酸盐含量以及 COD 值较高, 而空气中的硫化氢气体主要来自污水中硫酸盐还原菌对硫酸盐的还原作用。在水体中投入强氧化剂, 是水中的硫化物被氧化为单质硫, 最终以沉淀的形式排出, 减少因厌氧环境硫化物转化的大量硫化氢。污水中残存的双氧水会分解成对环境无害的水和氧气[10]。在酸性或中性条件下, 硫化氢被迅速地氧化成硫, 并且硫化氢与双氧水的反应质量比 $1:1$, 反应的主要方程式为:



碱性溶液中($\text{pH} = 8$)反应方程式为: $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

用加药泵将含量为 27% (按体积)的双氧水稀释后投加污水中, 加药量(按纯双氧水计)为: 硫化物的 1.2 倍、 1.3 倍和 1.4 倍。装置运行 1 h 后分别检测投加前后污水中硫化物浓度结果如图 5。

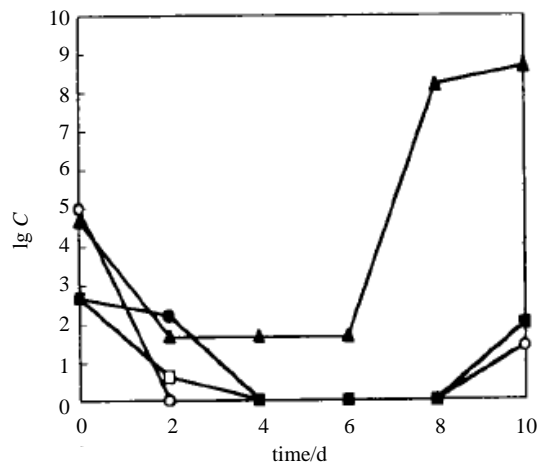


Figure 1. A SRB growth curve with oxygen content 0 mg/L

图 1. 氧浓度为 0 mg/L 的 SRB 生长曲线

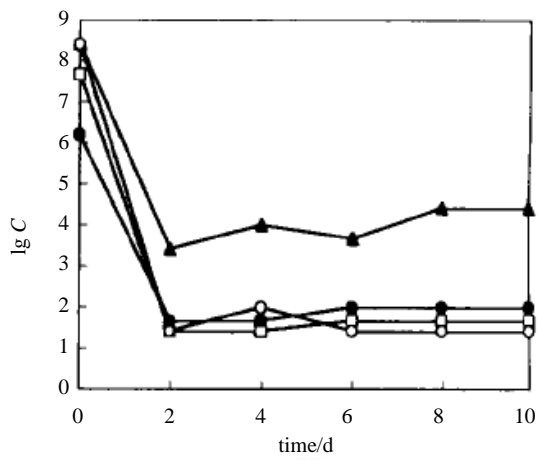


Figure 2. A SRB growth curve with oxygen content 3 mg/L

图 2. 氧浓度为 3 mg/L 的 SRB 生长曲线

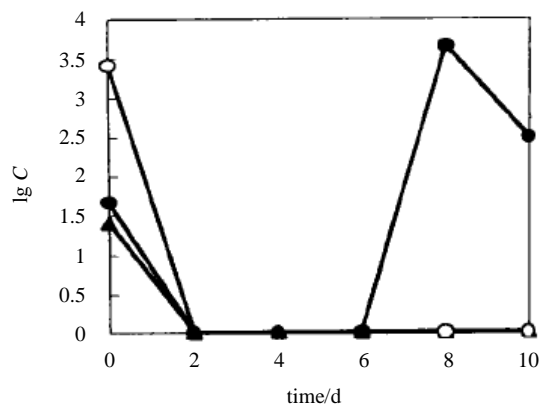


Figure 3. A SRB growth curve with oxygen content 4.5 mg/L

图 3. 氧浓度为 4.5 mg/L 的 SRB 生长曲线

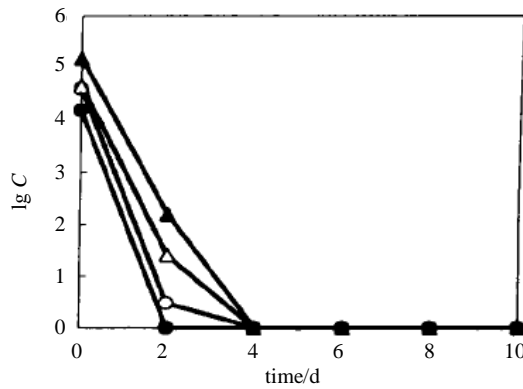


Figure 4. A SRB growth curve with oxygen content 9 mg/L
图 4. 氧浓度为 9 mg/L 的 SRB 生长曲线

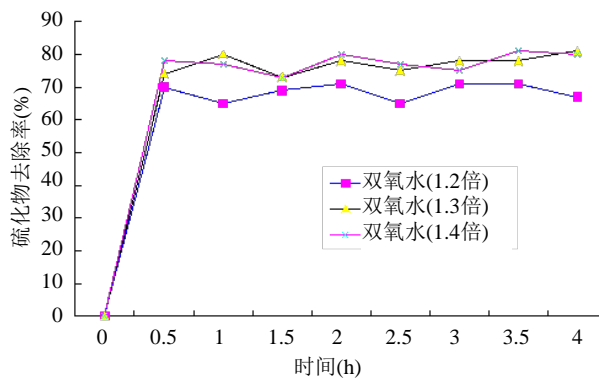
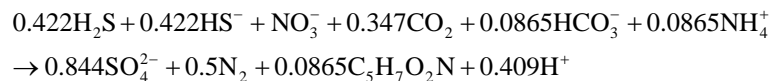


Figure 5. Time-varying field experiments in sulfide removal
图 5. 现场实验中硫化物去除率随时间变化

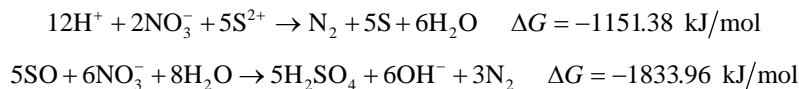
由图 5 知双氧水量为硫化物浓度的 1.3 倍时硫化物，在反应 1 小时后去除率达到 70% 以上，且增加双氧水对硫化物的去除率的提高不大，基于经济性考虑，1.3 倍双氧水的量为最优。

2) 反硝化脱硫

早在 1978 年，就有研究人员[11]提出以硫化物为电子供体的生物反硝化作用，反应式为：



最近几年，有研究人员[12]提出了利用脱氮硫杆菌除硫即同步脱氮除硫工艺。脱氮硫杆菌是一类以 CO_2 为碳源的化能自养微生物，通过氧化硫化物为单质硫或硫酸盐而获得能量，并可在缺氧或厌氧条件下以硝酸盐(NO_3^-)作为电子受体进行反硝化生成氮气。利用经验公式，推导出脱氮硫杆菌同步脱氮反硝化的化学反应方程式：



由上述热力学方程式推测，生物同步脱硫反硝化反应可分为两步走，第一步是硫化物被氧化成单质硫并释放出能量，反应所需硫氮比(M/M)为 5/2。第二步是单质硫继续氧化为硫酸盐，前提是反应体系中有剩余的硝酸盐。因此，这就需要有有效的手段将反应控制在第一步。

控制适宜的生态条件，尤其是硫氮比(即 $\text{S}^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值)，使硫化物氧化($\text{S}_2^- \rightarrow \text{SO}$)和硝酸盐还

($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$), 两过程中的电子转移达到平衡可以实现同步脱氮、除硫回收单质硫的目标。

同步脱氮除硫工艺具备以下优点:

- ① 无需对反应器进行曝气, 可降低运行成本。
- ② 无需外加有机物作为电子受体, 既降低成本又避免了增大反应器的负荷和造成二次污染。
- ③ 生成的单质硫可进行资源回收, 取得良好的经济效益。

3) 末端集中收集处理

对污水处理厂重点生产车间, 进行了光催化分解硫化氢法进行了现场验证实验表 1、图 6 和表 2、图 7。

由以上实验数据可知, 硫化氢在该光分解净化设备中停留的时间越长, 去除效率越高, 即去除效率与硫化氢的停留时间成正比。实际操作中在满足生产需要的前提下可以通过调节流量的大小达到处理要求。

Table 1. Original records of experimental data (flow rate of 8 L/s)

表 1. 实验数据原始记录(流量为 8 L/s)

取样时间(min)	硫化氢进口浓度(ppm)	硫化氢出口浓度(ppm)	去除率(%)
2	97	15	84.5%
4	71	8	88.7%
6	50	3	94%
8	33	1	97%
10	24	0	100%
12	16	0	100%

Table 2. Original records of experimental data (flow rate of 4 L/s)

表 2. 实验数据原始记录(流量为 4 L/s)

取样时间(min)	硫化氢进口浓度(ppm)	硫化氢出口浓度(ppm)	去除率(%)
2	89	12	86.5%
4	71	7	90.1%
6	54	3	95%
8	41	1	98%
10	32	0	100%
12	25	0	100%

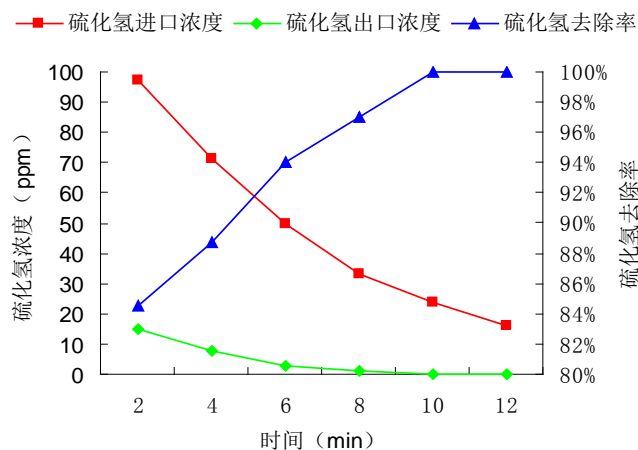


Figure 6. Photolysis of hydrogen sulfide line chart (L = 8 L/S)

图 6. 光分解硫化氢折线图(L = 8 L/S)

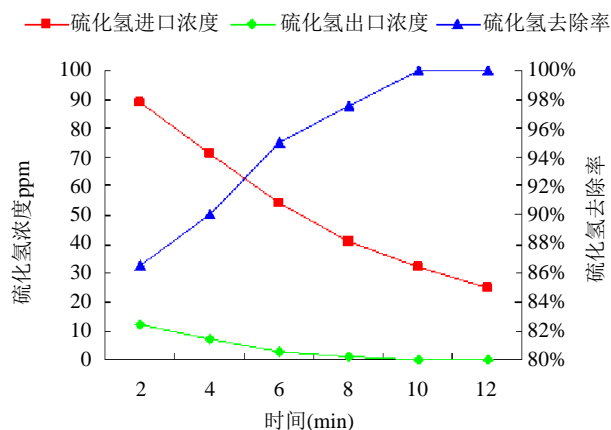


Figure 7. Photolysis of hydrogen sulfide line chart (L = 4 L/S)
图 7. 光分解硫化氢折线图(L = 4 L/s)

3. 结论

1) 利用曝气风机给 27 公里密闭管线中充氧使管线中溶解氧浓度超过 4.5 mg/L 时, 能抑制硫酸盐还原菌停止繁殖, 溶解氧浓度 < 4.5 mg/L 时, 也有抑制作用, 但明显还能生长繁殖, 在曝气的同时, 空气对水中的硫化氢起到了气提作用, 使水中的硫化氢挥发, 这样也能降低水中的硫的含量, 因此, 采用气提法也能去除水中的硫抑制硫酸盐还原菌的生成, 降低了了硫化物的产生, 减少了经过密闭管道输送而在出口释放的大量硫化氢。

2) 用加药泵将含量为 27% (按体积) 的双氧水稀释后通过管道加到污水入口处, 氧化剂加药量(按纯双氧水计)为: 硫化物的 1.3 倍时, 催化剂为 1 ppm 时, 反应 1 h 后硫化物去除率达到 80% 以上。以污水处理厂 5 万吨/d 计算, 每天投加双氧水(27%)的量为 128 kg。

3) 在采用光分解催化装置够使脱硫的效果达到 98% 以上。

4) 在石化工业园污水处理厂采用的源头曝气 + 过程氧化催化 + 末端集中的收集处理的联合使方法, 主要集中污水处理的有毒气体的预防性处理, 预防性控制措施与传统末端治理法相比, 防患于未然, 从源头上抑制了有毒有害气体的产生, 投资小, 能耗低, 而且在水面上无有毒有害气体积累, 基本不存在二次污染问题, 分析石化工业园区污水处理厂各个工艺工段内产生有毒有害气体的成分和产生的过程, 并对主要有毒气体在采用物理化学预防性措施进行控制的同时加强对气态污染物的治理, 预防和治理相结合达到理想效果。

参考文献 (References)

- [1] Gostelow, P., Parsons, S.A. and Stuetz, R.M. (2001) Odour Measurements for Sewage Treatment Works. *Water Research*, **35**, 579-597. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00313-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00313-4)
- [2] 李莎璐, 蒋文举, 金燕, 等. 微生物脱臭研究应用进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(5): 108-114.
- [3] Klein, M., Friedrich, M., Roger, A.J., et al. (2001) Multiple Lateral Transfers of Dissimilatory Sulfite Reductase Genes between Major Lineages of Sulfate-Reducing Prokaryotes. *Journal of Bacteriology*, **183**, 6028-6035. <http://dx.doi.org/10.1128/JB.183.20.6028-6035.2001>
- [4] 周群英, 高廷耀. 环境工程微生物学[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [5] 章非娟, 冀滨弘. 厌氧法处理硫酸盐有机废水过程中的基质竞争[J]. 2002, 20(1): 6-10.
- [6] 冯俊丽, 马鲁铭. 高浓度硫酸盐废水的厌氧生物处理[J]. 环境保护科学, 2005, 31(1): 23-26.
- [7] Lawrence, A.W. and Guefin, F.J.A. (1986) The Effects of Sulfides on Anaerobic Treatment. *Air & Water Pollution*, 207.

-
- [8] 池勇志, 李亚新. 硫化物的危害与治理进展[J]. 天津城市建设学院报, 2001,7(2): 105-108.
- [9] 孙政, 周建忠, 罗本福, 等. 城市污水处理厂除臭技术[J]. 西南给排水, 2006, 28(5): 5-9.
- [10] 王浩源, 缪应祺. 高浓度硫酸盐废水治理技术的研究[J]. 环境导报, 2001(1): 22-25.
- [11] Iscolle, T. and Bisogni, J.J. (1978) Use of Sulfur and Sulfide In-Packed-Bed Reactors for Autotrophic Denitrification. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **50**, 569-577.
- [12] 王爱杰, 杜大仲, 任南琪, 赵秋实, 王文静. 脱氮硫杆菌在废水脱硫、脱氮处理工艺中的应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(4): 423-429.