

摘要

恶臭污染控制是环境领域极为关注的一个问题。相对于一般的空气污染控制，恶臭污染控制要求较高，难度较大。生物法除臭具有投资少，运行费用低的优势。相对于常规的技术，如吸收、吸附、焚烧等，生物技术更适宜处理浓度低、流量大的恶臭气体。而且，利用生物技术控制恶臭污染一般不会产生二次污染。生物处理技术主要包括生物滤池、生物滴滤池和生物洗涤塔等。城市污水处理厂的臭气处理是一个急需解决的问题，针对污水处理厂的具体情况，结合不同除臭工艺的特点，本论文利用固废塔与生物塔组合工艺处理污水处理厂产生的臭气。主要研究内容如下：

- 1.研究温度对生物塔去除 H_2S 的影响，得到温度与去除率的关系；
- 2.进行固废塔处理 H_2S 的生产性试验研究；
- 3.进行固废塔处理 NH_3 的生产性试验研究；
- 4.利用丙二醇溶液吸收甲硫醇的试验研究，探索其它去除挥发性有机物的方法。

获得如下主要结论：

1.在一定的塔内温度范围内，温度越高，生物滤塔对致臭物质的去除率越高，去除率与温度的关系满足 $\eta_1 = \eta_2 \cdot \theta^{(T_1 - T_2)}$ ，对致臭物质 H_2S 而言， $\theta = 1.016$ 。若空塔停留时间 $t = 16.2$ s、生物滤塔 H_2S 容积负荷为 2.22 g/(m^3 填料·h)，当塔内温度大于等于 13 °C 时，出气浓度中的 H_2S 浓度可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》的一级标准；若塔内温度小于 13 °C，必须加热方可达标。

2.粉煤灰砖碎块 (FABS) 对 H_2S 的去除效果非常显著。在 $d = 2$ cm、 $Q = 700$ m^3/h 和 $Q = 1000$ m^3/h 与 $d = 4$ cm， $Q = 1000$ m^3/h 时，对高浓度进气，大部分去除率在 20% 以上；对低浓度进气时，FABS 对 H_2S 的去除与释放不明显。通过对 FABS 去除 H_2S 的机理研究，分析得出 FABS 去除 H_2S 是通过物理吸附与化学作用的共同结果，但主要通过物理吸附，少量 H_2S 与 FABS 中组成物质发生化学反应。

3. FABS 去除 NH_3 效果不明显，释放现象表现很明显。FABS 去除高浓度 NH_3 时，运行初一段时间去除率为正，高达 27%，随着高浓度 NH_3 继续通入，出现部分负去除，去除效果不稳定；FABS 去除低浓度 NH_3 时，去除效果更不稳

定，大多数为释放。FABS 在吸收部分臭气 NH_3 后，停止通 NH_3 ，在臭气 NH_3 进气浓度为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 左右时，去除率均在-55%左右波动，释放现象表现很明显。结合固废塔处理 H_2S 试验研究结果可知，固废塔对生物塔可起到部分去除与缓冲作用。

4.利用丙二醇吸收液处理甲硫醇的试验结果表明：丙二醇吸收液能吸收部分甲硫醇，但出气未能达到国家一级排放标准。

关键词： H_2S ， NH_3 ，甲硫醇，生物塔，固废塔，温度，吸收

Abstract

The need to control and treat Odor pollution has become an urgent environmental concern. Odor control is often more difficult than normal air pollution control. Biological technologies are cost effective and have no secondary pollution. Compared with the current control technologies (e.g. absorption, adsorption and incineration), biological technologies are in favor of treating Odor gases with low concentrations and high flux. The major air-phase biological reactors are biofilters, biotrickling filters and bioscrubbers. There are many problems about Odor pollution of Wastewater Treatment Plants. The odor treatment study has become an urgent subject. This dissertation uses the combined process of solid waste-filter and bio-filter to treat the odor in the sewage treatment, reviews the characteristic about every deodorization technique. We had mainly carried on the below research work:

1. Studied of temperature on the biological effects of bio-filter to remove H₂S, and got the relationship between temperature and removal;
2. Carried on full-scale experiment to treat H₂S with solid waste-filter;
3. Carried on full-scale experiment to treat NH₃ with solid waste-filter;
4. Carried on experiment to absorb methyl mercaptan with propylene glycol and Explored other methods to remove volatile organic compounds.

The following main conclusions have been obtained:

1. In a certain temperature range, the higher the temperature, the higher removal rate with bio-filter. The relationship between removal rate and temperature is $\eta_1 = \eta_2 \cdot \theta^{(T_1 - T_2)}$. For H₂S, $\theta = 1.016$. If the resident time is great the 16.2 s and remove load of volume is less than 2.22 g/ (m³filter-h) and the temperature is great 13 °C, the H₂S concentration in outlet can meet the first class discharge standard. In the other word, if the temperature is below 13 °C, the inlet gas have to be heated so that the outlet gas can meet the discharge standard.

2. Removing H₂S with solid waste-filter is very obvious. When d=2cm, Q=700 m³/h and Q=1000m³/h or d=4cm, Q=1000m³/h, the mass of removal rate reach to 20%

as the inlet concentration is very high. The removal and release of H_2S is not obvious as the inlet concentration is very low. Through the mechanism of removal of H_2S used FABS, we have to come that the removal is partly through physical adsorption and the other through chemical reaction.

3. Removing NH_3 with solid waster-filter is not obvious, but releasing is very obvious. When FABS remove high concentration of NH_3 , the removal operation for the beginning of a period of time is as high as 27%. With the high concentration of NH_3 to continue to access, there is a negative part of the removal rate and removal efficiency of instability. When FABS is used to remove low concentration of NH_3 , the majority of NH_3 is released. When FABS has been used to remove some NH_3 and when the inlet concentration of NH_3 is about 1 mg/m^3 , the removal rate is probably around -55% and the phenomenon of release is very obvious. Combination of solid waster-filter to deal with H_2S , we come to the conclusion that solid waster-filter can play some role in the removal and buffer for bio-filter.

4. The results of absorbing CH_3SH with propylene glycol show that: Propylene glycol can absorb part of CH_3SH . Unsatisfactorily, the outlet concentration fails to meet the national level outlet discharge standards.

Key word: Sulfide, Ammonia, Methyl mercaptan, Bio-filter, temperature, solid waster-filter, Absorption

独创性声明

本人声明，所提交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 张超 日期： 2009.6

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文，并向社会公众提供信息服务。

研究生（签名）： 张超 导师（签名）： 姜应和 日期： 2009.6

第 1 章 绪论

1.1 恶臭的特点与危害

恶臭物质,是指一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快及损害生活环境的物质。能产生恶臭的物质种类很多,对人们的影响也是多方面的,它不仅使大量传播疾病的细菌滋生繁衍,而且直接通过嗅觉系统对神经系统、呼吸系统、循环系统、内分泌系统产生强烈的刺激作用。随着经济的发展和社会的进步,恶臭作为一种环境污染已成为世界七大公害之一^[1]。

恶臭物质的致臭原因主要是由于其含有特征发臭基团。含有发臭基团的气味分子与嗅觉细胞相作用,经过嗅觉神经向脑部神经传递信息,从而完成对气味的鉴别。常见的发臭基团有巯基、硫氰基、疏基等含硫化合物以及羟基、醛基、羰基等含氧化合物。据国内外学者调查结果,将 130 多种典型的恶臭物质进行了筛选,划分为硫化物、羟基化合物、低级脂肪胺、醇类、酚类、芳烃、低级脂肪酸、吲哚八大类。

1.1.1 城市污水厂恶臭气体的产生与主要成分

对于一个污水处理厂,只要存在厌氧条件,就会有引起人们抱怨、危害人们健康的恶臭气体产生。污水处理中产生的恶臭成分是蛋白质、脂肪、碳水化合物被微生物呼吸或发酵所形成的产物和不完全产物^[2]。根据臭气物质的化学组成,可将其分为 4 类^[3]:第 1 类是含硫化合物,如硫化氢、硫醇、硫醚以及噻吩等;第 2 类是含氮化合物,如氨、胺、酰胺以及吲哚等;第 3 类是烃类化合物,如烷烃、烯烃、炔烃以及芳香烃等;第 4 类是含氧有机物,如醇、醛、酮、酚以及有机酸等,这些物质在污水生物处理设备中广泛存在。

在污水处理系统中,主要产生污染源的地方是进水格栅、曝气沉砂池、生化(曝气)池及污泥处理等工序段。污水处理过程中,污水中的溶解氧很低或为零时,污水中的细菌会将硫酸盐或硝酸盐作为它们的氧源,随后将硫酸盐还原成亚硫酸盐和硫化物,进而产生硫化氢气体,伴随着一定的硫醇和含硫气态化合物。污水中的固体颗粒经过厌氧消化和好氧消化而产生大量的氨气。在通常

pH 值条件下, 氨气在水中的溶解度很大, 当 pH 值升高时, 氨气变得容易挥发, 在使用苛性碱作为调节剂的污泥处理过程中产生的恶臭中氨气的浓度通常很高。同时在污水处理的发酵过程中, 会产生一系列的低分子量有机物, 如挥发性脂肪酸(VFAs), 包括丁酸、乙酸和丙酸。在氧气浓度低或为零且 pH 值较低的地方, 挥发性脂肪酸的产生量较大, 但是厌氧消化过程能破坏 VFAs 故在消化污泥废气中的浓度不高。综上所述, 在污水处理工程中会产生大量的硫化氢、氨气、甲硫醇、挥发性脂肪酸(VFAs) 等致臭物质。

国家标准对废气中 H_2S 、 NH_3 及 CH_3SH 的最高排放浓度、臭气浓度等都有明确规定, 设定了一、二、三级标准控制排放, H_2S 的最高排放浓度分别为 0.03、0.06、0.32 mg/m^3 , NH_3 的最高排放浓度分别为 1.0、1.5、4.0 mg/m^3 , CH_3SH 的最高排放浓度分别为 0.004、0.007、0.035 mg/m^3 , 臭气浓度则分别小于 10、20、60^{[4][5]}。该规定, 对所有的城镇污水处理厂都通用。

1.1.2 恶臭污染的特点

(1) 测定困难。心理影响是恶臭污染的主要特征, 人们对极低的浓度就可感到不快, 这使得其测定非常困难。目前, 很难找到一个可全面评述恶臭的可检测性、强度、厌恶度及性质的简单测定方法。在国外, 恶臭的测定方法也是一个重要的研究内容。

(2) 评价困难。恶臭污染源多为常见的、局部的无组织排放源。污染又多为短时间、突发性的, 因而难于捕捉, 加之恶臭扩散方式复杂, 故迄今世界上还没有一种公认的恶臭评价方法, 有关这方面的研究也相当活跃。

(3) 治理困难。通常有害气体对人产生的生理影响与其浓度成正比, 而恶臭给人的感觉量(恶臭强度)与对人的刺激量(恶臭物质浓度)的对数成正比。韦伯-费希纳(Weber-Fechner)公式很好地反映了这种关系:

$$I=K\log C$$

式中: I—恶臭强度

C—臭物质浓度

从上式推算出, 即使将恶臭物质去除 90%。人的感觉认为只去除了 50%。

1.1.3 恶臭物质的危害

恶臭是一种感知污染，它分布广，影响大，除了刺激人的嗅觉器官使人觉得不愉快外，还对人的消化系统、内分泌系统、神经系统和精神产生不利的影响。恶臭气体浓度对人体的影响大致可以分为四种水平：

- (1) 不产生直接或间接的影响；
- (2) 恶臭气体浓度对周围产生危害，可导致人的视力下降；
- (3) 对人的中枢神经产生障碍和病变，并引起慢性病及缩短生命；
- (4) 引发急性病，并有可能引发死亡。

若非发生大规模恶臭污染事件，恶臭气体污染对人体的影响一般仅停留在(1)、(2)的水平上。

硫化氢作为单一恶臭气体且浓度达到 0.007ppm 时，将影响人眼对光的反射。高于 10ppm 的浓度水平会刺激人的眼睛，并可发生暂时性支气管收缩。更为危险的是硫化氢可以造成暂时性脑肿胀。并往往遗留下连续数年的头痛、发烧、智力欠佳、痴呆、脑膜炎或肺炎等。硫化氢浓度达到 800~1000ppm 时，30 分钟内能使人死亡。浓度再高则人会立即死亡，比氰化物的致死作用还迅速。此外出于硫化氢能麻痹呼吸系统与嗅觉神经，很难防范，因此更具有危险性。

氨气浓度为 17ppm 时，若人在此环境中暴露 7~8h，则尿中 NH_3 量增加。氧的消耗量降低，呼吸频率下降。如在高浓度三甲胺气体暴露下，会刺激眼睛、催泪并患结膜炎等。

恶臭气体中的挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds)。以下简称 VOCs 是一大类有机污染物，是可产生“三致”作用的毒害性有机物，即“致癌、致畸、致突变”物质。

恶臭污染物质会对社会经济带来损害，这主要表现在：以硫化氢为主的恶臭气体会产生严重的腐蚀问题，造成经济损失。另外恶臭气体引起令人不快的环境条件，恶臭污染使工作人员工作效率降低，进而影响受到恶臭污染地区的经济建设、商业销售额、旅游事业，使经济效益受到影响。

在国内，各行业产生的恶臭气体几乎未经处理直接排放到大气中，随着工业生产的不断扩展，恶臭污染造成的影响也越来越大。由于恶臭造成的污染更直接，涉及范围更大，因而人们对其反应更为强烈，对其治理的要求也变得越来越迫切。

1.2 恶臭的评价标准及测定方法

1.2.1 恶臭的评价标准

恶臭的评价标准主要有恶臭强度、臭气浓度、臭气指数、恶臭散发率及厌恶度几种评价类别^[6]。

1) 恶臭强度标准

根据北京环境检测中心制定的恶臭强度分类法，目前国内将恶臭强度分为6级，分级情况见表1-1。1972年，日本公害对策审议会根据6级分类法，规定将恶臭强度控制在不超过2.5~3.5级，具体限制值按地区不同而分别规定。为使仪器分析得到的结果也能以这种强度分级法表示，不少文献报导了恶臭物质浓度和恶臭强度的关系。表1-2列出了几种常见的恶臭物质浓度和恶臭强度的对应关系。

表 1-1 北京市制定的恶臭强度分类法^[7]

恶臭强度级别	嗅觉对臭气的反应
0	未闻到任何气味，无任何反映
1	勉强闻到有气味，不易辨认臭气性质(感觉阈值)，感到无所谓
2	能闻到有较弱的气味，能辨认气味性质(识别阈值)
3	很容易闻到气味，有所不快，但不反感
4	有很强的气味，很反感，想离开
5	有极强的气味，无法忍受，立即离开

表 1-2 几种常见的恶臭物质浓度和恶臭强度对应关系^[7]

恶臭物质 \ 恶臭强度	恶臭强度						
	1级	2级	2.5级	3级	3.5级	4级	5级
硫化氢	0.0005	0.006	0.02	0.06	0.2	0.7	8
甲硫醇	0.0001	0.0007	0.002	0.004	0.01	0.03	0.2
甲硫醚	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.1	0.3	3
氨气	0.1	0.6	1	2	5	10	40
三甲胺	0.0001	0.0004	0.005	0.02	0.07	0.2	3
二甲基二硫	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.1	0.3	3

·恶臭物质浓度单位为 mg/m^3

2) 臭气浓度和臭气指数

这是两个应用较广的恶臭评价指标。我国恶臭污染排放标准(GB14554—93)中规定了排放口及厂界的臭气浓度标准。臭气浓度与仪器分析浓度相关联的关系式为：

$$\text{臭气浓度} = \text{仪器分析浓度} / \text{嗅觉阈浓度}$$

由于化合物的嗅觉阈资料要比浓度与恶臭强度关系的资料多得多，因此，将仪器分析浓度结果换算成臭气浓度的覆盖面要大得多，但仍然无法解决复合恶臭的计算问题。

3) 厌恶度和恶臭散发率

日本曾制定愉快~厌恶 9 级分类表示法，对恶臭污染心理影响做出评价，此种评价似乎比强度表示法更贴切，但应用及报导较少。恶臭散发率为官能法测得的臭气浓度和臭气排放量(m^3/min)的乘积，因此它是评价污染源排放强度的合理尺度。

1.2.2 恶臭污染物排放标准

我国恶臭控制的主要标准是 1993 年 8 月 6 日国家环保局和国家技术监督局联合发布的《恶臭污染物排放标准 GB14554-93》。规定的恶臭污染物质厂界标准如表 1-3 所示^[8]。我国现在恶臭控制也主要是按照这个标准执行。

表 1-3 恶臭污染物厂界标准值

序号	控制项目	单位	一级	二级		三级	
				新扩改建	现有	新扩改建	现有
1	氨	mg/m^3	1.0	1.5	2.0	4.0	5.0
2	三甲胺	mg/m^3	0.05	0.08	0.15	0.45	0.80
3	硫化氢	mg/m^3	0.03	0.06	0.10	0.32	0.60
4	甲硫醇	mg/m^3	0.004	0.007	0.010	0.020	0.035
5	甲硫醚	mg/m^3	0.03	0.07	0.15	0.55	1.10
6	二甲二硫	mg/m^3	0.03	0.06	0.13	0.42	0.71
7	二硫化碳	mg/m^3	2.0	3.0	5.0	8.0	10
8	苯乙烯	mg/m^3	3.0	5.0	7.0	14	19
9	臭气浓度	无量纲	10	20	30	60	70

·1994年6月1日起立项的新、扩、改建设项目及其建成后的投产的企业执行二级、三级标准中相应的标准值。

1.2.3 恶臭的测定方法

恶臭物质的嗅阈值均较低，对其检测要求较高。仪器分析法和官能测定法是目前应用较广泛的恶臭气体的测定和评价方法。仪器分析法可对恶臭气体的单一组分作出定性和定量分析；官能测定法则是依据嗅检员的嗅觉来判定恶臭的强弱程度。

(1) 仪器分析法：包括一般实验室仪器分析法、自动监测仪器法、大型仪器法(如色谱—质谱联用法)、检知管法及其他分析方法。

(2) 官能测定法：包括直接法(用感觉到的臭气强度与分级表比较)和空气稀释法，后者分为静态法和动态法，静态法又分为无臭式稀释法、三点比较式臭袋法和 ASTM 注射器稀释法；动态法可分为臭气浓度测定器法和嗅觉计法。

对于定性、定量分析，气相色谱仪可满足大多数恶臭物质分析的需要。官能测定法也可以分为恶臭强度法和臭气指数法(或叫臭气浓度法)两种。恶臭强度法是根据嗅检人员的嗅觉来判定气味强弱程度的方法；而臭气指数法则是测定将臭气样品的气味稀释至检知阈的稀释倍数，将恶臭强度予以量化的方法。仪器分析法和官能测定法都有其缺点和不足，因而成为互补共存的两类方法。各自的优点和适用范围见表 1-4。

表 1-4 仪器分析法和官能测定法的优点及适用范围

方法	仪器测定法	官能测定法
优点	测定精度高，数据客观；可连续测定，并可实现自动监测；可定性、定量地了解臭气组分	适用范围广，可用于不了解成分的场所；单一组分或多组分均可给出总强度；不需要复杂操作与熟练技术
适用范围	数据可作为制定法律依据；可作为选择脱臭方法、装置、脱臭剂等控制对策的依据；追踪污染源	用于恶臭强度形状评价；用于恶臭综合治理效果的评定

1.3 恶臭气体常用的处理技术

恶臭气体控制技术分为恶臭源收集处理技术和恶臭源抑制技术两种^[9]。通过对产生恶臭的关键部位进行源头抑制,可降低恶臭气体的排放量与排放浓度,使环境有所改善,但所需费用较高。因此,通常情况下需要对恶臭源气体进行集中收集处理。

恶臭源收集处理技术首先要控制恶臭源散发,再对恶臭气体进行治理。控制恶臭源散发要求通过对恶臭源集气通风和排气系统的合理设计参数的研究选择,利用较少的排气量达到较好的室内通风效果,控制后续脱臭装置的规模,节约恶臭治理的费用,并通过合理的排放系统减少对周围环境的影响。

恶臭物质一般为多组分低浓度的混合气体。除臭过程也就是将这些恶臭分子隐蔽、破坏或者降解的过程。据此,恶臭的治理方法大致可分为物化净化方法和生物脱臭法^{[2][9-12]}。

针对产生臭气的污染源不同,同时兼顾设备投资和运行成本,恶臭气体的主要治理技术有:物理法(掩蔽法、稀释扩散法),燃烧法(热力燃烧法、催化燃烧法),吸附法,化学氧化法(臭氧氧化法、催化氧化法及其它氧化法),洗涤法,生物法(生物滴滤法、生物洗涤法、堆肥过滤法等)和等离子体法。

目前,城市污水处理厂除臭技术尚未成熟和完善,各种除臭技术间经济和技术差异较大,且除臭工艺的处理效果还受污水水质、流量和温度等多方面因素影响,采用单一的除臭技术往往很难同时使复杂多变的臭气治理达标。因此,选择合理的组合处理工艺显得更加重要。

1.3.1 物理法

掩蔽法^{[9][12]}主要是通过大型处理设备(如初沉池、曝气池、压滤机)周围喷洒某些药剂来掩蔽恶臭气体产生的不愉快感官气味。但由于恶臭浓度随着处理系统和大气条件的不断变化,掩蔽法的效果不太明显。稀释扩散法是将有臭味的气体由烟囱排出向大气扩散,以保证下风向和臭气发生源附近工作和生活的人不受恶臭的危害。通过烟囱排放恶臭气体时,应根据当地气象条件和地形,正确设计烟尘高度,保证受控点恶臭物质不超过环境标准^[13]。此法主要适用于工业有组织排放源的恶臭处理。

1.3.2 燃烧法

热力燃烧法须具备三个条件：第一，臭气物质与燃料能在瞬间进行充分混合；第二，燃烧温度须达到 600~800℃；第三，保证臭气物质在燃烧室的停留时间达到 0.3s 以上。该法的处理气量为 5~1000m³/min，去除率可高达 99.98%。热力燃烧过程中将产生大量热量，应加以利用^{[14][15]}。催化燃烧法是指将臭气与燃料气的混合物在催化剂的作用下燃烧的除臭方法。与热力燃烧法相比，催化燃烧法具有温度较低、设备较小的优点，处理费用仅为热力燃烧法的 50%。但该方法对臭气的浓度有要求，当恶臭气体的浓度超过 1.5μg/m³ 时，效率可达 90% 以上。催化燃烧法因其净化效率高、操作温度较低、能源消耗少等特点，而成为一种重要的除臭方法，我国有些炼油厂就采用这种方法除臭^{[16][17]}。

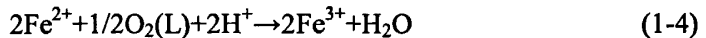
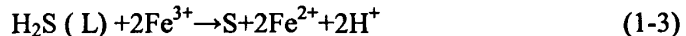
1.3.3 化学氧化法

1) 臭氧氧化法^{[18][19]}

臭氧具有很强的氧化性，可将恶臭物质彻底氧化分解。臭氧的投加量取决于臭气物质的种类和浓度，一般为 1×10⁻⁶~25×10⁻⁶（体积比）。但是，当恶臭气体浓度很高时，臭氧的氧化作用则不完全。臭氧发生器能耗很高，每产生 1kgO₃ 需耗电 12~15kwh，故该法的处理费用较高。

2) 催化氧化法

恶臭物质在催化剂的作用下氧化成为无臭或臭味较弱的物质。以恶臭气体中的 H₂S 为例说明螯合铁的作用机理：



(1-3)+(1-4)得：



Fe³⁺在反应过程中是作为一种催化剂，大大加快了 H₂S 的氧化速度。在此工艺条件下，H₂S 的去除率大于 96%。利用螯合铁作催化剂的空气氧化法净化 H₂S 气体，工艺简单，效率高，但设备庞大、投资高。

3) 其它氧化法

以高锰酸钾、次氯酸盐或过氧化氢水溶液为吸收液，使进入到吸收液中的恶臭气体氧化分解，达到除臭的目的。

1.3.4 吸收法^{[3][20]}

吸收法可分为水吸收法、酸吸收法和碱吸收法。水吸收法是让恶臭气体与水接触，使恶臭物质溶于水，达到除臭的目的。此法仅对水溶性的恶臭物质有效，但存在二次污染问题，一般只作为预处理手段。酸吸收法用于净化碱性恶臭物质，一般选用稀盐酸或稀硫酸作吸收液，酸浓度为0.5%~2.0%。采用此法需对吸收后产生的废液进行处理。碱吸收法^[21-23]用于净化酸性恶臭物质，碱液浓度一般选择5%~10%。采用此法需对吸收后产生的废液进行处理。

1.3.5 吸附法

吸附法是利用可与恶臭物质进行物理结合或化学反应的物质作为吸附剂，当恶臭气体穿过吸附床时，致臭物质被吸附材料捕捉，从而得到去除。吸附法除臭主要用在浓度较低の場合。常用的除臭吸附剂有活性炭、两性离子交换树脂、硅胶、活性白土等。

1.3.6 联合法^[24]

联合法指采用两种以上的脱臭工艺方法联合处理，如：洗涤-吸附法、吸附-氧化法或氧化-生物法等。联合法适用于处理成分复杂的臭气。

1.3.7 生物法

生物法脱臭是利用在固体支持物质上固定的生物体吸附分解致臭物质。生物法通常是在常温常压下进行，运行时仅仅需要消耗使恶臭物质与微生物相接触的动力费用和少量的调整营养环境的药剂费用。生物法与其它物化处理方法比较，优点主要体现在：总体能耗低、运行维护费用少，较少出现二次污染和跨介质污染转移的问题^[25]。尽管其占地面积很大，填料也需要定期更换以及脱臭过程不易控制，在实际中仍得到广泛的应用。生物法处理恶臭的工艺设备简单、管理和维护方便、能耗少、投资及运行费用低，且去除效率高，尤其适合低浓度臭气。这些优点使它的研究发展很快，成为恶臭治理的重要发展方向。

其中尤以日本、德国、荷兰等国的研究最多^[26]。

1.3.8 脱臭方法的选择

对某种恶臭气体净化方法的选择主要是对基建费用、运行费用、运行可靠性、空间需求和环境影响等进行考虑。

以上方法有各自不同的特点以及适用范围和局限性。虽然一些传统的恶臭控制技术如化学洗涤,活性炭过滤等可以取得期望的除臭效果,但是它们经常是有较为严重的投资与运行费用上的缺陷,这包括对燃料、化学物质与水的需求。空气氧化法和化学氧化法等化学脱臭技术不是存在运行费用高、管理操作复杂等缺点就是存在有二次污染、处理气体种类少等缺点。掩蔽法、稀释扩散法是以物理手段进行脱臭,恶臭物质的总量并没有减少,只适用于引起恶臭的物质为无毒物质的场合。

若活性炭能实现就地再生,或者排气中仅有少量的恶臭物质,则采用活性炭吸附系统是适宜的,而且是可行的。在其他的情况下,排气中所含的水份以及强吸附化合物将会占去大部分的可供表面,因此限制了具有较低吸附率的化合物的去除。

通过不断的发展,生物脱臭法已基本克服了物理、化学方法的缺陷,并保持对恶臭物质有较高的去除效率。目前关于生物脱臭技术的理论方法和实际工艺技术应用还在不断发展完善之中,但仍存在以下几方面的问题:

- (1) 生物法处理恶臭气体的理论与实际运用尚有一定差距,需要加以进一步修正完善以便满足实际工程的需要。
- (2) 由于实际工程中的臭气浓度在不断变化,而运行的工艺参数缺乏调整控制的手段,因而处理效果难于保证稳定。
- (3) 恶臭气体处理设施或设备体积庞大,综合造价较高,效率相对低下。
- (4) 对于特定的恶臭气体,尚缺乏成熟可靠的工艺。

1.4 生物除臭机理

与废水生物处理工艺相似,气态污染物的生物净化过程也是人类对自然过程的强化与工程控制,同样是利用微生物的生命活动将废气中的污染物转化为二氧化碳、水和细胞等无臭物质。但是与废水生物处理的重大区别在于气态污

染物首先要经历由气相转移到液相或者固相表面液膜的传质过程，然后才能在液相或者固相表面被微生物吸收降解。

生物脱臭的机理是利用生物降解原理对恶臭气体进行处理，使致臭成分分解转化为嗅阈值较高的低臭成分而达到脱臭目的。生物脱臭过程(如图 2-6 所示)有下列几个步骤：

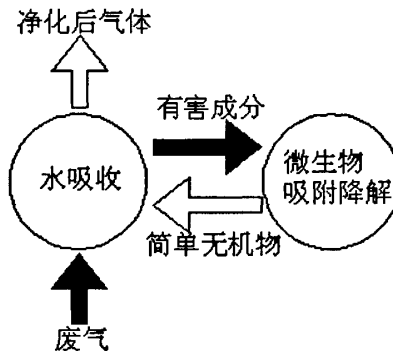


图 1-1 生物脱臭过程示意图

①收集后的恶臭气体引入生物滤池内，其内的致臭成分不断溶解于附着在填料上生长的生物膜表面水中；

②滤池表面的微生物对水中致臭成分进行吸附、吸收和生物降解转化；

③去除致臭成分的水又不断溶解吸收致臭成分，依次循环。

在实际运行中以上各个过程相互协调共同作用。有研究认为，微生物降解恶臭的生化反应速率受到系统中以下因素的控制和影响；

①气液传质速率，即恶臭气体转移进入液相的速率(控制因素)；

②系统内能起降解作用的活性生物量以及微生物的利用率；

③微生物降解恶臭气体的速率，与恶臭气体自身的组成与性质、生物生长的环境条件、抑制作用等有关；

④微生物附着的填料的性质。

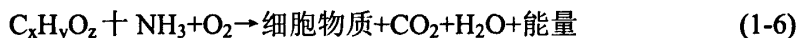
以往概念性的生物处理过程中，恶臭气体通常作为反应中的能源亦即电子供体，而氧、亚硝酸盐或硝酸盐、硫酸盐和二氧化碳则作为电子受体。好氧处理中氧是电子受体，缺氧过程是利用亚硝酸盐或硝酸盐作为电子受体，而在厌氧过程中电子受体则为硫酸盐或二氧化碳。恶臭成分与微生物种类的不同，分解代谢的产物也不同。含硫的恶臭物质经微生物分解释放后，被硫氧化细菌氧化成为硫酸。含氮的有机物质如胺类经氨化作用放出氨气，氨气可被亚硝化细

菌氧化为 NO_2^- ，再进一步被硝化细菌氧化为 NO_3^- ，最终被反硝化菌转化为 N_2 。

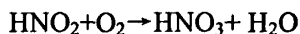
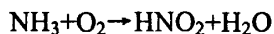
1.4.1 氨气转化机理

由于氨气在水中的溶解度很大。因此当恶臭物质为氨气时，会很快地溶入水中。氨气溶于水后，在有氧条件下，经亚硝酸细菌和硝酸细菌的硝化作用转化为硝酸，在兼性厌氧的条件下，硝酸盐还原细菌将硝酸盐还原为氮气。

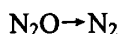
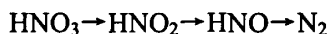
氨氮用于合成微生物细胞的反应：



硝化反应：



反硝化反应：

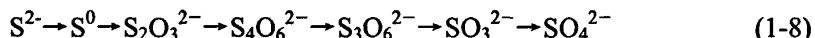


亚硝酸菌和硝酸菌都是自养性细菌，从反应中获得所需要的能量进行细胞合成，考虑到细胞合成的反应式为：

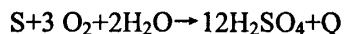
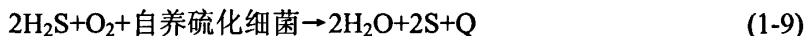


1.4.2 硫化氢转化机理

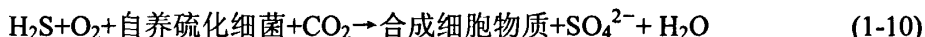
当恶臭气体为硫化氢时，专性的自养型硫氧化菌会在一定条件下将硫化氢氧化成硫酸根，其过程如下：



由于该过程是可逆的，许多中间产物并不稳定，其中以单质硫和硫酸根两种产物为主要部分，有人据此提出硫化氢两步生物氧化反应过程：



而若以硫酸根为生物氧化反应最终产物，则反应式为：

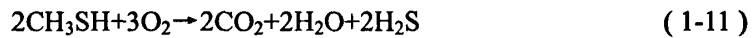


当低负荷运行时， H_2S 被脱硫菌属几乎全部氧化为 SO_4^{2-} 形式，当负荷逐渐增加时，以 SO_4^{2-} 的形式存在的量也不断增加。但是当负荷增加到一定量时，以

SO_4^{2-} 形式存在的量又相对减少，大量的单质硫粒子来不及氧化而沉积下来。

1.4.3 硫醇转化机理

硫醇等一般是含硫有机化合物例如蛋白质、含硫氨基酸等无机化过程中分解不彻底时的产物。在进一步氧化过程中以硫化氢为最后的产物。分解有机硫化物的微生物的种类很多。一般的硫化微生物，包括许多腐生性细菌、放线菌、真菌都有此作用。有机硫化物分解产生的硫化氢则被硫化细菌进一步分解转化成 SO_4^{2-} 。当恶臭气体为甲硫醇时，则首先需要异养型微生物将有机硫转化成硫化氢，然后硫化氢再由自养型微生物氧化成硫酸根，其分解产生硫化氢的反应式如下：



1.4.4 生物脱臭的影响因素

生物脱臭主要是依靠微生物的作用来去除恶臭气体，微生物的活性决定了反应器的性能。因此反应器的条件应适合微生物的生长与新陈代谢活动的进行。而实际上这些因素也是生物过滤反应器设计和运行过程中需要考虑的参数。它们或是影响生物生长的环境对生物代谢过程产生影响，或是影响传质过程。而相应的，控制这些参数处于适宜的范围，对整个生物脱臭反应器的运行效率是起着决定性作用的，其中主要有以下几个因素：

- ①填料性能：装填方式、压实度、空隙率、润湿性能、持水能力等；
- ②进气性质：恶臭气体的组成、浓度、对微生物产生毒害作用的化合物、温度和湿度等；
- ③循环液性质：pH值、盐度、硫酸根含量、营养物质供给等；
- ④生物脱臭反应器的性能参数：表面负荷、质量负荷、空床停留时间、循环液流量等。

从上述众多的影响因子看来，实际应用中生物脱臭系统具有难以界定的复杂性。而这就暗示着生物系统的效率很大程度上受制于当地的环境。因此在不同的国家和地区，都需要在权衡设备费用与动力费用的前提下，寻求具体适宜的设计与运行参数。

生物脱臭反应器的影响因素有：

(1) 温度

温度对微生物的生存至关重要。生物脱臭系统在很大程度上依赖于中温菌(适宜温度为 25C~35°C)的降解活动。温度的影响程度会随着进气组分特性的变化而变化。只要控制在微生物降解恶臭物质最适宜的温度范围内,单位体积的填料降解恶臭物质的能力基本上不会受到温度太大的影响。

温度影响传质和生物降解过程。从理论上讲温度是以两种形式影响生物系统:影响基质向细胞的扩散速率;影响酶的催化反应速率。细胞内的生化反应速率随着温度的增加能达到一个最高值,此后出现温度升高而影响生物酶活性,导致反应速率下降。

高温运转的生物脱臭系统中高温菌为优势菌。系统停运期间降至环境温度后会导致一些微生物死亡,重新启动时会需要较长的适应期。冬季运行时,未经加热的进气温度可能降到零度以下,此时去除效率会降低,特别是当系统运行达到设计污染物负荷时。升温是否有利于传质过程要视具体情况而定。温度的升高还会加速生物床内水分的蒸发。反应器内的温度由进气温度和生物在床层内发生的放热代谢活动决定。所以,为了得到理想的结果,不合温度要求的原气在进入系统之前往往需要首先经过热交换器以达到微生物生长适宜的温度范围。相应的,系统应该根据低温去除效率来决定设计参数。

(2) 湿度

生物脱臭设备内的湿度条件至关重要。水分是系统内特定微生物种群生长与代谢的基本条件。由于湿度可以从微生物活性和目标污染物的传质过程等两个方面来影响脱臭过程,因此将填充物料的含水量维持在最适水平是生物脱臭系统的主要运行需求。适宜的湿度还可为过滤器提供一定的缓冲能力。目标污染物水溶性不同,湿度影响的方面与程度也会有所不同。

生物过滤设备内的湿度太低会影响气相向生物膜的传质过程及介质的缓冲能力,并抑制微生物的正常代谢。湿度低于 30%时,系统就基本上失去了去除能力。有研究表明填充料的环境湿度范围接近饱和时为最佳。湿度过高会降低填充料的透气性,增大运行阻力,为堵塞、压降升高、气流短路甚至厌氧区的形成创造条件。

(3) pH 值

由于大多数的微生物的活动有最佳的 pH 值范围,生物床内 pH 值通常为 7~8,亦即细菌和放线菌的最适范围。改变液相 pH 值会强烈的影响其活性。在

进行含硫、氮及氯等成分的化合物生物氧化过程中，往往会产生酸性中间产物而降低床层的 pH 值，进而影响到对恶臭气体的去除效率。

生物过滤器通常在滤料中预先加入石灰、泥灰石及贝壳等缓冲剂来调节 pH，而对于降解反应发生在液相的生物滴滤器和生物洗涤器则可较简便地通过液相的 pH 值调节来控制。

(4) 营养物质和氧气

生物净化器中微生物所利用的大部分营养物质，在理论上，细胞死亡和消解后会被循环利用，但不可避免的总会有一部分通过各种途径而流失。例如设备内生物可利用的氮的来源包括生物质、有机氮的矿化、投加氮等，但是同时发生在系统内的合成新的生物质、氮的气提、反硝化成氮气及渗滤等作用都会造成氮营养损失。所以与其他生物代谢作用一样，生物降解恶臭物质时也需要及时补充氮磷及微量元素等营养物质。一般认为 BOD:N:P 的比例为 100:5:1 即可。天然的过滤材料中通常已经含有足够的无机营养物。但是针对成分与浓度都会随时发生变化的恶臭源，以及滤料介质性能的复杂变化等因素而言，能否获得一些特殊的营养物质将成为净化过程的控制因素。已经有许多的研究中报道：向填料中添加营养物质后能不同程度的提高特定污染物质的降解效果。

(5) 填料的性能

填料是生物脱臭反应器设计时首先要考虑的。理想的填充支撑材料应该是良好的传质和发生反应转化的场所。最近几年的研究结果与实际运行经验表明，为了确保高效稳定运行，填料应该满足以下特性与功能：

①颗粒尺寸分布和空隙结构应提供较大的比表面积和较低的压降。以尽可能的提高反应器内微生物的附着面积，亦即提高单位填充料体积上的生物量，从而尽可能大的提高单位体积对恶臭气体的降解量；

②要有一定的结构强度和防腐蚀能力，尽量使其保持在最小的压实程度，以减少填料的维护与替换需求；

③较好的持水能力，这是维持微生物活性的关键因素；

④填料具有良好的表面性质。可为微生物的生长与繁殖活动提供适宜环境条件(营养物、湿度、pH 值和碳源供应等)。对待处理对象具有一定的吸附性能，可相应提高去除速率，以便达到和维持高的降解率。

目前工程上广泛采用的填料通常可以分为两种：一种为天然的有机质介质如泥炭、堆肥、树皮、树枝、木片及土壤等。第二类为惰性的人工材料。有时

采用以上两种材料的组合。此外还可采用活性炭填料来提供生物膜的生长场所和提供缓冲处理能力。将有机填料和惰性的填充剂混合使用寿命可以达到 4 年,一般为 2~3 年。

本试验结合课题组前期成果采用天然有机质和惰性材料的混合物作为生物除臭的填料。

1.5 本课题研究的意义、内容及工程背景

1.5.1 研究的意义

由于城市日趋扩张,城市污水处理厂由原来的郊区相对转移到市区,污水处理厂的恶臭气体严重影响污水处理厂工作人员的工作环境,而且严重影响周边居民的生活环境。随着人们环境意识的提高,要求从以前的污水处理达标逐步过渡到水、固和气均要达标,以提高人们的生活环境质量。

我国恶臭处理控制研究起步较晚,西方发达国家从 20 世纪 50 年代就已经开始研究并逐步投入使用^[27~33],而我国从 80 年代才开始引入研究。我国现在的除臭工艺主要是靠从国外引进,少有独立知识产权的工艺设计研究。并且,生物恶臭控制的基础理论研究还不够成熟,使得模型理论研究在应用于实际工程放大过程中存在较大偏差,因此,为了适应现在恶臭控制的紧迫需要,现结合武汉市沙湖污水处理厂污泥脱水车间除臭工程进行生产性试验研究。

开展本研究不仅可以有助于生物脱臭机理的完善,丰富脱臭机理的理论和应用研究,还可为生物脱臭的实际应用提供扎实的实验理论基础。其成果不仅可以应用在城市污水厂恶臭气体收集与处理系统的脱臭实践中,同样可以适用于其它类似的生物脱臭场合,因此开展本课题的研究具有重要的实际意义。

1.5.2 研究的内容

本课题的研究内容:

- 1) 对本课题组前期分别采用生物法和化学法处理恶臭气体的理论进行总结、探索和做进一步的研究。
- 2) 研究温度对生物塔去除硫化氢的影响,得到温度与去除率的关系。
- 3) 利用丙二醇溶液吸收甲硫醇的试验研究,探索其它去除挥发性有机物的

方法。

4) 固废塔处理恶臭气体的生产性试验研究:

(1) 研究固废塔对硫化氢的处理效果;

(2) 研究固废塔对氨气的处理效果;

本课题期望通过以上理论研究和试验研究相结合的方式,优化整个除臭工艺及设备的设计。力求通过研究作为以后恶臭气体除臭工艺设计提供理论和设计依据,以达到经济有效地解决城市污水厂恶臭气体处理的难题。

1.5.3 本课题研究的工程背景

随着我国经济的发展,我国污水处理行业得到迅速发展,同时污水处理厂散发的恶臭也大大增加,并且随着现在城市化的发展,污水处理厂散发的恶臭不仅严重影响污水处理厂工人的工作环境,而且严重影响水厂周边居民的生活环境,特别是地处污水厂下风方向的区域。同时,垃圾处理场、化工厂和养殖场等处的恶臭污染对环境的影响更加严重。

武汉市沙湖污水处理厂是武汉市污水处理工艺齐全的一个污水厂,本课题主要针对该污水处理厂污泥脱水车间进行生物除臭处理研究。本课题是在湖北省科技厅重点攻关课题资助下进行的。

第 2 章 除臭试验方法

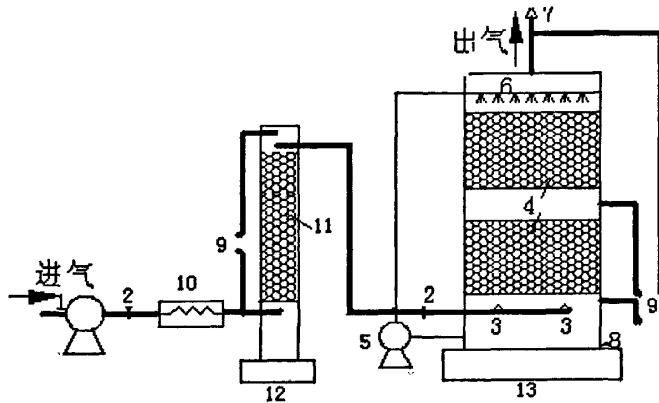
2.1 试验装置

试验装置主要是由氨气与硫化氢钢瓶、固废塔装置、生物滴滤塔装置、风机、气体流量计、液体流量计、蠕动泵、大气采样仪等组成。实验仪器及设备详见表 2-1。

表 2-1 试验的仪器设备清单

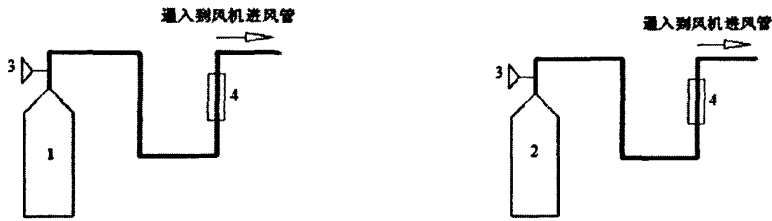
仪器设备	生产单位
722 光栅分光光度计	上海第三分析仪器有限公司
应用 2020 空气采样器	青岛崂山应用技术研究
CD-2A 大气采样器	北京检测一起有限公司
转子流量计	余姚市银环流量计仪表有限公司
风机	永康市信源电动工具制造有限公司
蠕动泵	上海市离心机械研究所
减压器	上海减压器厂
高纯 N ₂	
NH ₃	武汉明辉科技有限公司
H ₂ S	北京马尔蒂科技有限公司
CEM 温湿度计	深圳华盛昌机械实业有限公司
pHS-2C 数字式酸度计	上海理达仪器厂

试验装置（如图 2-1 所示）用于处理武汉市沙湖污水处理厂污泥脱水车间散发的臭气。根据压滤机的实际操作运行要求，对两个车间的压滤设备分别进行密封，密封间采用不锈钢框架结构，并安装玻璃型材；密封间均设置抽风管，由风机统一将臭气抽送到除臭装置进行处理。试验中为提高和稳定进气中的 H₂S 和 NH₃ 浓度，配备了 H₂S 和 NH₃ 投加系统（如图 2-2 所示）。



1 风机 2 闸阀 3 布气管 4 混合填料 5 喷淋泵
6 喷头 7 排放口 8 放空管 9 采样口 10 加热器
11 粉煤灰砖碎块 12 固废塔 13 生物塔

图 2-1 试验装置流程图



1 H₂S 钢瓶 2 NH₃ 钢瓶 3 减压器 4 转子流量计

图 2-2 试验中外加 H₂S 和 NH₃ 控制图

恶臭气体处理流程如图 2-1 所示。除臭装置主体生物塔采用厚 1 cm 钢板借助不锈钢螺钉组装而成，生物滤塔分两层，单层高 1.2 m，横截面尺寸为 1.5 m×1.5 m，塔底留有 0.6 m 的高度以便存留生物塔循环喷淋液并设置布气管，塔上部有 0.6 m 的高度以设置喷淋系统，处理后的气体由生物塔顶端排出。

生物塔内装填两层填料，单层高 1.0 m。根据除臭填料选择的原理并结合本课题组前期的模型试验研究成果，同时借鉴 P. Baltrenas^[34]的研究结果，所选用的混合填料的成分为：木炭、树皮、木块、刨花、木屑和贝壳等。按照可生化填料:不可生化填料约为 1:1 进行配比。

生物塔前为固废塔，主要是对生物塔起到减缓冲击负荷和预处理作用。缓冲塔内填料根据课题组前期模型试验成果确定为粉煤灰砖碎块。

在风机和缓冲塔之间的空气连接管道上增设空气干式加热器。加热系统由

加热器和温控装置组成，加热器内安装着四组电阻丝，每组 10 KW，温控装置上四个按钮分别控制每组电阻丝开闭，并采用温度在线显示屏和温度计同步测量塔内温度。

2.2 监测分析方法

试验中有关监测指标的分析方法按《空气和废气监测分析方法》（国家环保局编，1997 年版）与《水和废水监测分析方法》（国家环保局编，1997 年版）进行。

表 2-2 分析方法^[35-38]

监测指标	分析方法
生物塔循环喷淋液的 COD	重铬酸钾法
生物塔循环喷淋液的 TN	过硫酸钾氧化紫外分光光度法
生物塔循环喷淋液的 TP	钼锑抗分光光度法
生物塔循环喷淋液的 pH 值	酸度计法
生物塔进、出气中 NH ₃ 的浓度	纳氏试剂分光光度法
生物塔进、出气中 H ₂ S 的浓度	亚甲基蓝分光光度法
生物塔进、出气中甲硫醇的浓度	对氨基二甲基苯胺比色法

2.2.1 氨气—纳氏试剂分光光度法

(1) 原理

氨吸收在稀硫酸溶液中，与纳氏试剂作用生成黄棕色化合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。硫化氢、三价铁等金属离子干扰氨的测定。加入酒石酸钾钠，可以消除三价铁离子的干扰。

本法检出限为 0.6 μ g/10ml(按与吸光度 0.01 相对应的氨含量计)，当采样体积为 20L 时，最低检出浓度为 0.03mg/m³。

(2) 仪器

- ①大型气泡吸收管 10ml。
- ②空气采样器流量范围 0—1L/min。
- ③分光光度计。

(3) 试剂

①硫酸吸收液：硫酸含量 95%~98%， $C(H_2SO_4)=0.005\text{mol/L}$ 。

②纳氏试剂：称取 3.5g 碘化钾 (KI)，溶于 10ml 水中；另称取 1.7g 二氯化汞($HgCl_2$)溶于 30ml 水中。将二氯化汞溶液缓慢加到碘化钾溶液中，不断搅拌，直到形成的红色沉淀(HgI_2)不再溶解为止。再加入冷却后的氢氧化钾溶液(12g 氢氧化钾溶于 60ml 水)，于暗处静置 24h，将上清液贮于棕色细口瓶中，盖紧橡皮塞，存入冰箱，可使用一个月。

③酒石酸钾钠溶液：称取 50g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_6O_6 \cdot 4H_2O$)，溶解于水中，加热煮沸以驱除氨，放冷，稀释至 100ml。

④氨标准贮备液：准确称取 0.3142 经 105℃干燥 1h 的 G.R 氯化铵 (NH_4Cl)，用少量水溶解，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 1000 μg 氨。

⑤氨标准溶液：临用时，吸取氨标准贮备液 5.00ml 于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 20.0 μg 氨。

(4) 采样

用一个内装 10ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5~1L/min 的采气流量，采气 20—30L。

(5) 步骤

1) 标准曲线的绘制：取 6 支 10ml 具塞比色管，按表 2-3 配制标准色列。

表 2-3 氯化铵标准色列

管号	0	1	2	3	4	5
氨标准溶液 (ml)	0	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00
水 (ml)	10.00	9.90	9.80	9.50	9.30	9.00
氨含量 (μg)	0	2.0	4.0	10.0	14.0	20.0

向各管加入酒石酸钾钠溶液 0.20ml，摇匀，再加纳氏试剂 0.20ml，放置 10min(室温低于 20℃ 时，放置 15~20min)。用 722N 型可见分光光度计在波长 420nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对氨含量(μg)，绘制标准曲线。所得结果见图 2-3。

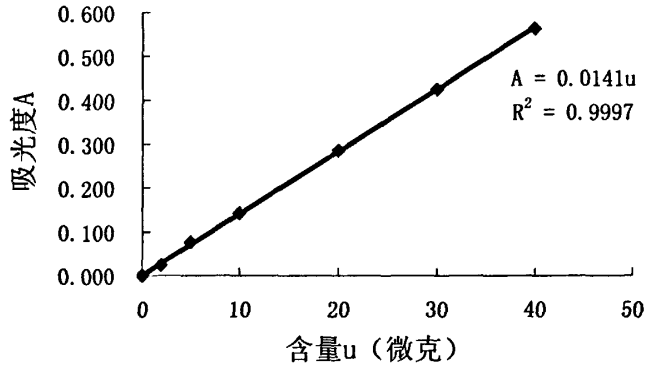


图 2-3 NH₃ 的标准曲线

2) 样品测定: 采样后, 将样品溶液移入 10ml 比色管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 洗涤液并入比色管, 用吸收液稀释至 10ml 标线, 以下步骤同标准曲线的绘制。

(6) 计算

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = W/V_n$$

式中: W —样品溶液中氨的含量(μg); V_n —标准状态下的采样体积(L)。

(7) 说明

①本法测定的是空气中氨气和颗粒物中铵盐的总量, 不能分别测定两者的浓度。

②为降低试剂空白值, 所有试剂均用无氨水配制。无氨水配制方法: 于普通蒸馏水中, 加少量高锰酸钾至浅紫红色, 再加少量氢氧化钠至呈碱性, 蒸馏。取中间蒸馏部分的水, 加少量硫酸呈微酸性, 再蒸馏一次即得。

③在氯化铵标准贮备液中加 1~2 滴氯仿, 可以抑制微生物的生长。

④若在吸收管上做好 10ml 标记, 采样后用吸收液补充体积至 10ml, 可代替具塞比色管直接在其中显色。

⑤用 722N 型分光光度计, 于波长 420nm 处测定时, 应采用 10V 电压。

2.2.2 硫化氢—亚甲基兰分光光度法

(1) 原理

硫化氢被氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵溶液吸收, 生成硫化镉胶状沉淀。聚乙

烯醇磷酸铵能保护硫化镉胶体，使其隔绝空气和阳光，以减少硫化物的氧化和光分解作用。在硫酸溶液中，硫离子与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

方法检出限为 $0.07\mu\text{g}/10\text{L}$ (按与吸光度 0.01 相对应的硫化氢浓度计)，当采样体积为 60L 时，最低检出浓度为 $0.001\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 仪器

- ①大型气泡吸收管：10ml。
- ②具塞比色管：10ml。
- ③空气采样器流量范围：0~1L/min。
- ④分光光度计。

(3) 试剂

1) 吸收液：称取 4.3g 硫酸镉($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、0.30g 氢氧化钠和 10.0g 聚乙烯醇磷酸铵，分别溶解于少量水后，将三种溶液混合在一起，强烈振摇，混合均匀，用水稀释至 1000ml。此溶液为乳白色悬浮液。在冰箱中可保存一周。

2) 三氯化铁溶液：称取 50g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶解于水中，稀释至 50ml。

3) 磷酸氢二铵溶液：称取 20g 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ ，溶解于水中，稀释至 50ml。

4) 硫代硫酸钠标准溶液 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0100\text{mol}/\text{L}$ 。制备方法附后。

5) 碘溶液 $C(1/2 \text{I}_2)=0.010\text{mol}/\text{L}$ 。

6) 淀粉溶液称取 0.5g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状物，搅拌下倒入 100ml 沸水中，煮沸直至溶液澄清，冷却后贮于细口瓶中。

7) 乙酸锌溶液称取 0.20g 乙酸锌溶解于 200ml 水中。

8) (1+1)盐酸溶液。

9) 对氨基二甲基苯胺溶液 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$, p-Amino Dimethylaniline Dihydrochloride]:

①贮备液：量取浓硫酸 25.0ml，边搅拌边倒入 15.0ml 水中，待冷。称取 6.0g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐，溶解于上述硫酸溶液中，在冰箱中可长期保存。

②使用液：吸取 2.5ml 贮备液，用(1+1)硫酸溶液稀释至 100ml。

③混合显色剂：临用时，按 1.00ml 对氨基二甲基苯胺使用液和 1 滴(0.04ml)三氯化铁溶液的比例相混合。若溶液呈现混浊，应弃之，重新配制。

10) H_2S 标准溶液:

①制备:从第一个瓶通入高纯氮气,吹气 5min 后,将 0.25g 硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$ 晶体)投入第一个瓶中,迅速盖塞,逐个鼓泡通氮气约 5min,待第三个瓶的溶液呈微混浊(生成硫化锌胶体溶液),停止通气,该溶液经中速定量滤纸过滤后标定。此硫化锌胶体溶液贮于冷暗处可稳定三至七天。

②标定:吸取 0.010mol/L 碘溶液 20.00ml 于 250ml 碘量瓶中,加水 90ml、(1+1) 盐酸溶液 1.0ml 和制得的硫化锌胶体溶液 20.00ml,摇匀,放暗处 3min。用 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加新配制的 0.5%淀粉溶液 2.0ml,继续滴定至蓝色刚消失,1min 内不变蓝为终点。记录所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积(V_1)。

另取水 10ml,同法作空白滴定,记录消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积(V_0)。

$$\text{硫化氢 } (H_2S \text{ mg/ml}) = (V_0 - V_1) C(Na_2S_2O_3) \times 17.0/10.00$$

式中: $C(Na_2S_2O_3)$ —硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/L);

V_0 、 V_1 —分别为滴定空白溶液、硫化锌胶体溶液消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积(ml);

10.00—滴定时所取硫化锌胶体溶液体积(ml);

17.0—相当于 1L1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液($Na_2S_2O_3$)的硫化氢 ($1/2 H_2S$) 的质量(g)。

临用时,取一定量上述溶液,用新煮沸并已冷却的水配制成每毫升含 $5.00\mu g H_2S$ 的标准溶液。

注:硫代硫酸钠标准溶液 $C(Na_2S_2O_3)=0.0100\text{mol/L}$ 制备方法如下:

①0.04mol/L 四氯汞钾(TCM)吸收液:称取 10.9g 氯化汞($HgCl_2$)、6.0g 氯化钾和 0.070g 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na),溶解于水,稀释至 1000ml。此溶液在密闭容器中贮存,可稳定 6 个月。如发现沉淀,不可再用。

②2.0g/L 甲醛溶液:量取 36~38%甲醛溶液 1.1ml,用水稀释至 200ml,临用现配。

③6.0g/L 氨基磺酸铵溶液称取 0.609 氨基磺酸铵($H_2NSO_3NH_4$),溶解于 100ml 水中,临用现配。

④碘贮备液 $C(1/2 I_2)=0.10\text{mol/L}$ 称取 12.7g 碘于烧杯中,加入 40g 碘化钾和 25ml 水,搅拌至全部溶解后,用水稀释至 1000ml,贮于棕色细口瓶中。

⑤碘溶液 $C(1/2 I_2)=0.010\text{mol/L}$,量取 50ml 碘贮备液,用水稀释至 500ml,

贮于棕色细口瓶中。

⑥2g/L 淀粉指示剂：称取 0.20g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状物，慢慢倒入 100ml 沸水中，继续煮沸直到溶液澄清，冷却后贮于细口瓶中。

⑦3.0g/L 碘酸钾标准溶液：称取约 1.5g 碘酸钾(KIO₃，优级纯，110℃烘干 2h)，准确到 0.0001g，溶解于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

⑧盐酸溶液 $C(\text{HCl})=1.2\text{mol/L}$ ：量取 100ml 浓盐酸，用水稀释至 1000ml。

⑨ 硫代硫酸钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}$ ：称取 25g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶解于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中，加 0.20g 无水碳酸钠，贮于棕色细口瓶中，放置一周后标定其浓度，若溶液呈现浑浊时，应该过滤。

标定方法：吸取碘酸钾标准溶液 25.00ml，置于 250ml 碘量瓶中，加 70ml 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，再加 1.2mol/L 盐酸溶液 10.0ml，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加淀粉指示剂 5ml，继续滴定至蓝色刚好褪去。按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = W \times 1000 \times 25.00 / (35.67 \times V \times 500.0) = 50 \times W / (35.67 \times V)$$

式中： $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —硫代硫酸钠溶液的浓度(mol/L)；

W —称取的碘酸钾的重量(g)；

V —滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积(ml)；

35.67—相当于 1L1mol/L 硫代硫酸钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 的碘酸钾 ($1/6\text{KIO}_3$) 的质量(g)。

⑩硫代硫酸钠标准溶液 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01\text{mol/L}$ ：取 50.00ml 标定过的 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液，置于 500ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线。

(4) 采样

吸取摇匀后的吸收液 10ml 于大型气泡吸收管中，以 1.0L/min 的流量，避光采样 30~60min，8h 内测定，或采样后在现场加显色剂，携回实验室进行测定。

(5) 步骤

1) 标准曲线的绘制：取 7 支 10ml 具塞比色管，按表 2-4 配制标准色列。

表 2-4 硫化氢标准色列

管号	0	1	2	3	4	5	6
吸收液(ml)	10.00	9.90	9.80	9.60	9.40	9.20	9.00
H ₂ S 标准溶液(ml)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
H ₂ S 含量(μg)	0	0.5	1	2	3	4	5

向各管加入混合显色剂 1.00ml，立即加盖，倒转缓慢混匀，放 30min。加一滴磷酸氢二铵，以排除三价铁离子的颜色，混匀。用 722N 型可见分光光度计在波长 665nm 处，用 2cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对 H₂S 含量(μg)，绘制标准曲线。所得结果见图 2-4。

2) 样品测定：采样后，加入吸收液使样品溶液体积为 10.0ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

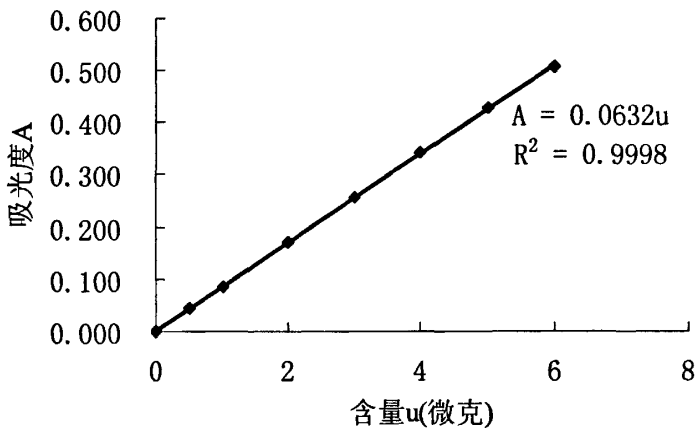


图 2-4 H₂S 的标准曲线

(6) 计算

$$\text{硫化氢 (H}_2\text{S mg/m}^3\text{)} = W/V_n$$

式中：W—样品溶液中 H₂S 的含量(μg)；V_n—标准状态下的采样体积(L)。

(7) 说明

- ①显色过程中，显色剂加入后，要迅速加盖轻轻倒转混匀，避免强烈振摇。
- ②硫化物易被氧化，在日光照射下会加速氧化，故在采样、样品运输及保存过程中应避光。采样后，应尽快测定，以减少硫化物氧化损失。
- ③二氧化硫浓度在 0.8mg/m³ 以下、氮氧化物浓度在 0.08mg/m³ 以下对硫化

氢测定不干扰。

④本法采样吸收率可达 97% 以上。加标回收率为 97.7~100.3%。

⑤本法应采用气泡式吸收管采样，避免使用多孔玻板吸收管，以防硫化氢氧化。

⑥硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)是强还原剂，易被空气氧化，生成 S 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等。在用碘量法标定硫化钠溶液时， SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子也能与碘(I_2)反应，使标定出的硫化氢浓度数值偏高，用于绘制标准曲线时，则斜率偏低。硫化钠试剂中的微量金属杂质(例如 Fe^{3+} 离子)，对 S^{2-} 离子的氧化起催化作用，故硫化钠溶液很不稳定，浓度衰减较快。

在本实验中，用盐酸与硫化钠作用，生成硫化氢(H_2S)及二氧化硫(SO_2)气体，二氧化硫在水中溶解度大，故在第二个瓶中被吸收。在常温下， H_2S 饱和溶液的浓度为 0.1mol/L 。进入第三瓶的是较纯净的 H_2S 气体，与稀乙酸锌溶液反应生成均匀的硫化锌胶体溶液，浓度稳定，标定后用于绘制标准曲线，重复性及再现性好。其斜率与用硫化氢标准气体绘制标准曲线时接近，准确度较高。

⑦测定样品与绘制标准曲线时温度之差应不超过 2°C 。

⑧显色后溶液颜色可稳定 8~14h。

2.2.3 甲硫醇—对氨基二甲基苯胺比色法

(1) 原理

将硫醇吸收在乙酸汞-乙酸水溶液中，在强酸性溶液中和三氯化铁存在的条件下，硫醇与对氨基二甲基苯胺反应，生成红色络合物，比色定量。

(2) 试剂

1) 吸收液：称取 50g 乙酸汞溶于 400ml 水中，再加 25ml 冰乙酸，用水稀释至 1L。

2) 0.5%对氨基二甲基苯胺盐酸盐储备液：称取 5gN, N-二甲基对苯二胺盐酸盐，溶于 1L 浓盐酸中，置冰箱中避光保存。此液可稳定 6 个月。

3) 三氯化铁-硝酸溶液：称取 67.6g 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，并用水稀释至 500ml，另取 72ml 浓硝酸(相对密度 1.42)于水中，并用水稀释至 500ml，两种溶液合并混匀。

4) 显色剂：3 份体积 0.5%对氨基二甲基苯胺溶液和 1 份体积三氯化铁-硝酸

溶液相混合。临用时现配。

5) 甲基硫醇化铅：在通风橱中，将气罐中甲基硫醇气体通入 10% 乙酸铅溶液中冒泡，用抽虑法收集黄色的甲基硫醇铅盐结晶沉淀。用水洗涤，然后在 45℃ 的真空干燥箱中干燥 12h。将晶体储存在真空干燥器中，放在暗处。这种硫醇化合物 1 个分子相当于 2 个分子硫醇。

6) 标准溶液：准确称取 0.1566g 的甲基硫醇化铅晶体，用 5% 乙酸汞吸收液溶解，并稀释至 100ml。此溶液 1ml 含 0.5mg 甲基硫醇储备标准液。临用时精确量取 2ml 上述储备液于 100ml 容量瓶中，并用 5% 乙酸汞吸收液稀释至刻度。此溶液 1ml 含 10μg 甲基硫醇标准溶液。

(3) 采样

用一个内装 10ml 吸收液的大型多孔板吸收管，以 1L/min 流量，采气 60L。

(4) 操作步骤

1) 标准曲线的绘制：取 7 支 25ml 容量瓶，依次加入标准溶液 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 和 3.0ml，在分别加入吸收液至 5ml。在各管中加入 0.5ml 新配制的显色剂，再用水稀释至 10ml 刻度，混匀，放置 30min。过滤，用 30mm 比色皿，以水作参比，在波长 500nm 下，测定吸光度。以对甲基硫醇含量 (μg) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。所得结果见图 2-5。以回归线斜率的倒数作为样品测定的计算因子 B_s (μg)。

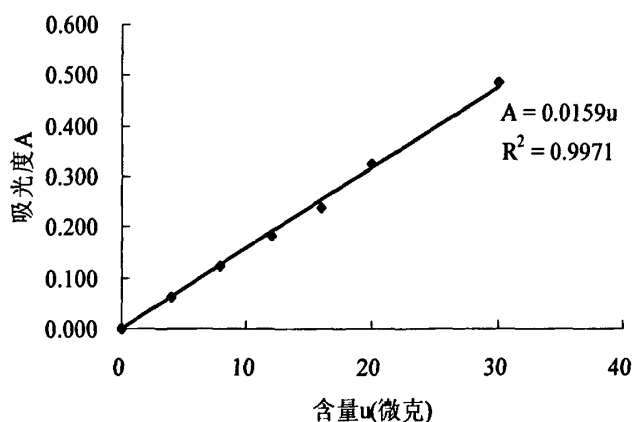


图 2-5 CH_3SH 的标准曲线

2) 样品测定：采样后，将吸收液全部移入 10ml 比色管中，取 5ml 出来，

同时在 0 号管中加入 5ml 的吸收液，向每个比色管中加入 0.5ml 显色剂。再用蒸馏水稀释至 10ml，静置 30min 后过滤。过滤后测定吸光度。零管用蒸馏水测定。

(6) 计算

$$\text{甲硫醇 (CH}_3\text{SH, mg/m}^3\text{)}=(A-A_0-A_0') \times B_s \times 2/V_n$$

式中：A, A₀, A₀' 一分别为样品的吸光度，0 号管吸光度与零管吸光度；B_s—计算因子；V_n—标准状态下的采样体积(L)。

2.3 除臭装置运行参数

2.3.1 除臭工程设计参数

脱水车间除臭工程设计参数如表 2-5 所示。

表 2-5 除臭工程设计参数

项次	参数取值
设计风量	3 万 m ³ /d
设计换气空间	195.49m ³
设计换气次数	6.4
设计空塔停留时间	12.96
设计空塔气速	0.15m/s
设计喷淋强度	0.9m ³ /h
生物塔平面尺寸	1.5m×1.5m
单层生物塔高	1.2m
生物塔体总高	3.6m
观察孔尺寸	D=600mm
填料层高	1.0m

2.3.2 填料的特性

1) 缓冲塔填料

缓冲塔填料为粉煤灰砖碎块 (fly ash brick shiver, 简称 FABS), 来自武汉晨建新型墙体材料责任有限公司废砖。粉煤灰是燃煤电厂的副产品, 它是在燃煤供热、发电过程中, 磨成一定细度的煤粉在煤粉炉中经过高温燃烧后, 由烟道

气带出并经除尘器收集的粉尘。本试验中所用粉煤灰砖为粉煤灰中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性过。粉煤灰可看作是一种火山灰，它含有大量的非晶形 SiO_2 和 Al_2O_3 ，粉煤灰随煤种、来源、煤粉粒度、锅炉设计、负荷与燃烧条件、收尘、输送及储存方式变化而不同。表 2-6、表 2-7 是粉煤灰的化学成分平均值和主要物理性能。在晶体矿物中，石英通常是 α 型的，在常温下无明显活性，只有在蒸养或蒸压条件下，才能与石灰进行化学反应；莫来石是在粉煤灰冷却过程中形成的微小针状晶体，实际上并不单独存在，而是粘附在玻璃微珠的表面，或在微珠的玻璃体中，形成网状骨架；硫酸盐矿物有的以粒形态存在于粉煤灰中，有的附在微珠的表面；还有一些矿物则夹杂在粉屑中，主要是赤铁矿、磁铁矿等。粉煤灰中碱性物质含量很高，其主要成份是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO ，还有少量的 K_2O 、 Na_2O 等。^{[39][40]}

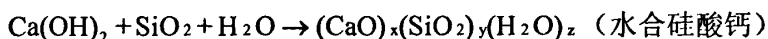
表 2-6 我国粉煤灰的化学成分平均值

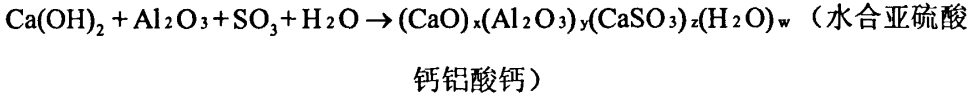
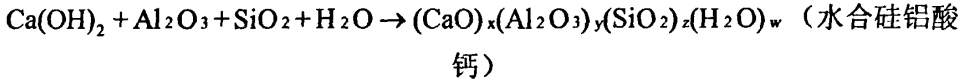
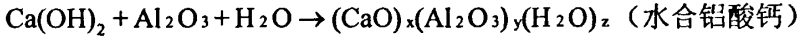
化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
平均值	50.6	21.1	7.1	2.8	1.2	0.5	1.3	0.3
(%)								
范围	33.9	16.5	1.5	0.8	0.7	0.2	0.6	0
(%)	~	~	~	~	~	~	~	~
	59.7	35.1	19.7	10.4	1.9	1.1	2.9	1.1

表 2-7 我国粉煤灰的物理性能

性能	平均值	范围
密度 (kg/m^3)	2080	1770~2740
容重 (kg/m^3)	735	550~1073
>88 μm 颗粒含量 (%)	22.9	0~58.9
细度 45~88 μm 颗粒含量 (%)	23.9	9.1~48.6
<45 μm 颗粒含量 (%)	49.2	10.7~90.0

由于化学成分和矿物组成上的特点,决定了粉煤灰具有火山灰特性,成为火山灰材料之一。在有水存在时,粉煤灰会发生火山灰反应。粉煤灰玻璃体中的大量硅、铝氧化物在碱激发剂的作用下逐渐活化, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 通过扩散到达粉煤灰球形玻璃体表面,发生化学吸附和侵蚀,使玻璃体溶解破坏硅氧、铝氧网络,激发出的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学作用。重要的火山灰反应为:



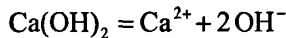


系数 x, y, z, w 可取许多值。这些水合硅铝酸盐产物通常为多孔晶体，有非常高的比表面积^[41]。Jozewicz^[42]的研究表明脱硫反应中吸收剂的利用率高是因为粉煤灰和 Ca(OH)_2 的火山灰作用。

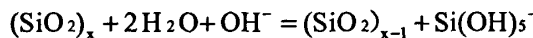
粉煤灰的活性来源，从物相结构上来看，主要来自玻璃体。玻璃体的含量越高，活性也越高；如从化学成分上来看，主要来自活性 SiO_2 和 Al_2O_3 ，活性组分越多，粉煤灰活性也越高；粉煤灰越细，表面能越大，提供化学反应的作用面越多，活性也越高。这三者是影响粉煤灰活性的主要因素，它们之间又相互影响^[43]。粉煤灰的活化以玻璃相的 SiO_2 和 Al_2O_3 被碱水消化开始的，硅的溶出是粉煤灰同 Ca(OH)_2 反应的控制步骤；硅酸钙产物的活性，随粉煤灰与 Ca(OH)_2 重量比增加而提高，提高消化温度，增加反应时间，产物活性提高，温度不同产物达到最佳活性所需消化时间不同，温度升高，消化时间缩短。

吸收剂的消化过程可分为四个步骤：

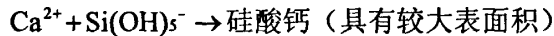
(1) Ca(OH)_2 溶解：



(2) 粉煤灰中活性硅的溶解：



(3) Ca^{2+} 与溶解态硅反应：



(4) 硅酸钙沉积在粉煤灰的表面上。

粉煤灰中硅的溶解与钙的溶解特性略有差异，主要是由于粉煤灰中存在大量的铝及其它金属杂质，影响了阳离子的作用。研究结果表明，粉煤灰在高 pH 值的溶液里，其溶解速率正比于氢氧化物的浓度。

粉煤灰中加入石灰消化后能提高吸收活性，认为主要有两方面的原因：一方面是由于粉煤灰在与石灰消化反应中，消石灰成超细微粒分布于粉煤灰的表面，粉煤灰起到消石灰载体的作用，这有效地增大了在脱硫过程中， SO_2 与碱性

成分的有效接触面积,从而促进了脱硫;另一方面消化反应使粉煤灰表面结构发生改变,吸收剂比表面积增大,气孔结构改善,提高了钙的利用率。研究表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与粉煤灰中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 发生反应生成具有胶凝性质的水化产物^{[44][45]}:水化硅酸钙和水化铝酸钙。在石膏存在下,水化产物转化成更稳定的具有高强度的水化产物: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ 。不同的制备条件获得的水合物均有较大的比表面积,最高超过 $50\text{m}^2/\text{g}$,但比表面积随最终水合物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的减少而增加。测试同时表明,水合物的脱硫活性随着比表面积的增加而增大^{[46][47]}。Ho 和 Shih^[48]的研究也证明飞灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的胶凝产物是脱硫的活性物质,活性吸收剂的脱硫活性远高于纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒。据测定普通粉煤灰颗粒比表面积的变化范围为 $1\sim4\text{m}^2/\text{g}$,而活化后的吸收剂比表面积增加很大(约为 $20\sim40\text{m}^2/\text{g}$)。据推测粉煤灰中某些物质也可能起到了一定的催化作用,粉煤灰中铁、镁、铝及部分微量元素对吸收有促进作用^[49]

由于粉煤灰种类不尽相同,在选择活化方法时,应对粉煤灰的化学组成、矿物组成、表面结构、颗粒组成、比表面积等进行实验分析,以确定最佳方案。

2) 生物塔填料

生物塔填料为混合填料,主要成分为:木炭、树皮、木块、刨花、木屑和贝壳。按照可生化填料:不可生化填料约为 1:1 进行配比。采用的填料成分及配比如表 2-8 所示。为避免填料在运行过程中的塌陷,采取先用竹筐分装后再堆装到生物塔内,这样能够很好的避免一般装填形式中填料层的塌陷压实等弊端。并且,这种装填形式能够延长生物填料的寿命,同时由于竹筐也是天然有机材料并且无生物毒性,因此对整个生物塔的运行并不增加负面影响,在以后的更换填料中也比较方便。

表 2-8 生物塔混合填料的成分、尺寸及配比

填料成分	木炭	树皮	木块	刨花	木屑	贝壳
成分相互比例	4	3.5	1.5	0.5	0.5	0.2
加工尺寸(cm)	1~4	1~4	1~4	1~2	0.5~1.5	0.2~1

2.3.3 生物塔培养液成分

生物塔内营养液中的 C:N:P=100:5:1, C 来自葡萄糖和尿素, N 来自尿素, P 来自 $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 。若 BOD_5 为 $100\text{mg}/\text{L}$, 则葡萄糖为 $139.03\text{mg}/\text{L}$ 、尿素为

15.31 mg/L、 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 为 10.51 mg/L。不同的 BOD_5 浓度营养液的配制以此类推。

2.4 药品与试剂

表 2-9 药品与试剂清单

葡萄糖	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	尿素	NaOH
硫酸	HgCl ₂	KI	$KNaC_4H_6O_6 \cdot 4H_2O$
HCl	GR.NH ₄ Cl	GdSO ₄ ·8H ₂ O	聚乙烯醇磷酸铵
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2HPO_4$	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	I ₂
淀粉	乙酸锌	$NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$	NaS·9H ₂ O
醋酸汞	甲硫醇铅	对氨基-N,N-二甲苯胺	磷酸
乙酸	$K_2Cr_2O_7$	KCrO ₄	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
(1+1)氨水	无水 Na ₂ SO ₄	$K_2S_2O_8$	KNO ₃
Al(OH) ₃	ZnSO ₄	CDA-40 树脂	甲醇
氨基磺酸	对-氨基苯胺 磺酰胺	$C_{10}H_7NHC_2H_4NH_2 \cdot 2HCl$	NaNO ₂
KMnO ₄	Na ₂ C ₂ O ₄	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	

2.5 试验研究方法

(一) 通过除臭装置的加热系统对除臭生物滤塔进行温度调节控制，并研究温度对生物滤塔除臭效果的影响，从而确定最佳运行温度。

(二) 根据固废塔小试的最佳运行方式进行试验，通过对臭气的去除效果和填料的性质变化确定填料的更换周期。

(三) 通过固废塔的吸收与释放试验，确定固废塔对生物塔有缓冲作用。

(1) 考察固废塔对硫化氢的缓冲作用；

(2) 考察固废塔对氨气的缓冲作用；

(四) 挥发性有机物的去除方法探讨。

第 3 章 试验结果与讨论

3.1 温度影响生物塔去除硫化氢的试验研究

3.1.1 试验方法

作为影响除臭效果的一个关键参数，温度对生物塔内生化反应的影响很大，特别是寒冷季节，当环境空气温度较低时，将严重影响生物滤塔的除臭效果。为了解决生物除臭法冬季处理效果较差的问题，课题组通过加热器调节塔内温度，监测不同温度条件下生物塔对 H_2S 臭气的去除率，探讨温度对生物塔除臭效果的影响，并进一步进行理论分析。

试验在基本恒定生物塔的进气流量为 $1000\text{m}^3/\text{h}$ 、 H_2S 的进气浓度为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 左右，通过调节加热电阻丝的组数并运行一段时间，使塔内温度基本恒定，采集生物塔的进气和出气的气样，检测气样中 H_2S 的浓度。

3.1.2 试验结果

表 3-1 生物滤塔原气加热试验数据统计表

取样时间	环境温度 (°C)	塔内温度 (°C)	进气浓度 (mg/m^3)	出气浓度 (mg/m^3)	去除率 (%)	加热功率 (KW)	平均塔温 (°C)	平均去除率 (%)
19:00	2.5	14.8	9.396	0.000	100			
20:00	2.0	14.5	9.736	0.000	100	40	14.7	100
22:00	1.5	10.7	8.325	0.048	99.42			
23:00	1.5	10.6	9.621	0.187	98.06	30	10.7	98.74
1:00	2.0	7.8	9.736	0.395	95.94			
2:00	2.5	8.1	9.915	0.459	95.37	20	8.0	95.66
4:00	2.0	5.5	9.600	0.785	91.82			
5:00	1.5	5.5	12.436	1.138	90.85	10	5.5	91.34
7:00	05	3	10.623	1.181	88.88			
8:00	1.0	2.9	10.834	1.465	86.48	0	3.0	87.68

课题组于 2008 年 1 月 19 日至 20 日,进行了温度对生物塔去除 H_2S 效果影响的试验,试验条件及检测结果如表 3-1 所示。

3.1.3 试验结果分析

根据表 3-1 所测得的不同温度条件下 H_2S 的去除率,得到 H_2S 去除率随温度的变化曲线如图 3-1 所示。

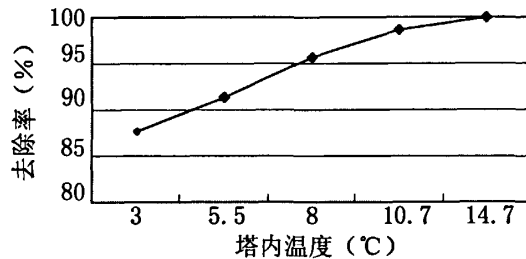


图 3-1 温度对硫化氢去除率的影响

由图 3-1 可知,温度从 3°C 增大到 14.7°C 时,生物滴滤塔对硫化氢的去除率随温度的提高而递增。若进气量为 $1000\text{m}^3/\text{h}$ 即空塔停留时间 $t=16.2\text{s}$ 时,进气 H_2S 浓度控制在 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 左右,则生物滤塔 H_2S 容积负荷为 $2.22\text{g}/(\text{m}^3\text{填料}\cdot\text{h})$ 。此时,若温度大于等于 13°C ,硫化氢的去除率大于等于 99.7% ,出气浓度中的 H_2S 浓度小于等于 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$,可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》的一级标准;在设定的空塔停留时间和容积负荷条件下,当温度小于 13°C ,出气将难以达到一级排放标准,如需达标必须加热。

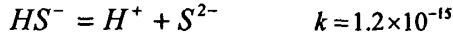
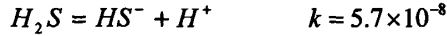
3.1.4 温度影响 H_2S 除臭效果机理分析

生物降解 H_2S 的过程可以分为以下几个步骤:首先, H_2S 气体与水接触,溶于水,由气相转移至液相,此阶段反应遵循亨利定律,目前解释这种传质过程的理论,在国内主要是孙佩石^[63]等依据吸附原理所提出的吸附-生物膜理论;其次,溶于水的 H_2S 被微生物吸附或吸收至生物体内,由液相转移到生物相,此阶段遵循一般生物化学反应规律;最后, H_2S 被微生物氧化分解,在转化过程中产生能量,为微生物的生长与繁殖提供能源,使 H_2S 转化为硫酸盐溶解于喷淋水中,此过程遵循生物化学反应规律。

在上述第一步中, H_2S 溶于水, H_2S 在水中的溶解遵循亨利定律。随着分气

压提高, H₂S 的溶解度增大; 随着温度的升高, 溶解度降低。

溶于水的 H₂S 发生电离, 存在下列离解平衡:



在水溶液中, H₂S、HS⁻、S²⁻ 的含量与溶液的 pH 值、气体温度、压力等有关。在生物塔中, 水沿着被生物膜包裹着的填料自上而下流动, 含 H₂S 气体自下而上流动。在反应器内气液接触, 使 H₂S 尽可能多地溶于水中。

在第二步中, 水中溶解的 H₂S、HS⁻ 等离子首先向微生物膜表面附着水层传质, 进而进入微生物体内, 随着两级传质的不断进行, 流动水层中的 H₂S 浓度不断降低, 加速了气体中 H₂S 向液体的传质速率, 使气体中的 H₂S 浓度不断降低。

在第三步中, 被微生物吸附的 H₂S 被生物氧化分解。当 H₂S 浓度低于 5 μmol/L 时, H₂S 的去除效果与生物作用无关, 是物理吸收平衡的结果; 当 H₂S 浓度高于 5 μmol/L 时, 生物降解为速率控制步骤^[64]。本研究中 H₂S 浓度远高于 5 μmol/L, 所以生物降解占主导作用。根据 Monod 关系式 $v = \frac{v_m C}{K_s + C}$, 当 C 较低时, 近似为一级反应即 $v = -\frac{dC}{dt} = kC$ 。因为多组平行试验的进气浓度基本保持恒定, 所以温度对反应速率的影响比浓度更为显著。而反应速率与温度的关系, 可通过反应速率常数 k 来体现。Arrhenius 根据大量的实验数据, 提出了著名的 Arrhenius 经验公式, 即速率常数与温度之间的关系式:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3-1)$$

式中: A—频率因子;

E_a—反应活化能;

R—气体常数;

T—反应温度。

由 $v = -\frac{dC}{dt} = kC$ 得 $-\frac{dC}{C} = kdt$, 则 H₂S 去除率计算公式为:

$$\eta = \frac{-\Delta C}{C} = k \Delta t \quad (3-2)$$

在多组温度对去除率影响的试验中, 进气 H₂S 均控制在 10 mg/m³ 左右; 由于进气量控制为 1000 m³/h, 故 Δt 为 16.2 s, 之所以去除率随温度提高而递增,

主要是因为 ΔC 受温度的影响。

将式 (3-1) 代入式 (3-2) 得：

$$\eta = \frac{-\Delta C}{C} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \Delta t \quad (3-3)$$

令温度为 T_1 和 T_2 时的去除率分别为 η_1 和 η_2 ，则有：

$$\eta_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \cdot \Delta t \quad (3-4)$$

$$\eta_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \cdot \Delta t \quad (3-5)$$

式 (3-4) 除以式 (3-5) 经整理得：

$$\eta_1 = \eta_2 \cdot e^{\frac{E_a}{RT_1 T_2} (T_1 - T_2)} \quad (3-6)$$

在式 (3-6) 中， T 以绝对温度表示，由于温差变化幅度与其绝对值相比可忽略不计，故 $T_1 T_2$ 可近似为常数，则式 (3-6) 可简化为：

$$\eta_1 = \eta_2 \cdot \theta^{(T_1 - T_2)} \quad (3-7)$$

在图 3-1 第 5 组试验数据，因受进气浓度的限制，致使 H_2S 去除量受到影响，故以图 3-1 前 4 组试验数据为计算依据，可拟合求得 $\theta=1.016$ 。

3.1.5 小结

(1) 在一定的塔内温度范围内，温度越高，生物滤塔对致臭物质的去除率越高，去除率与温度的关系满足 $\eta_1 = \eta_2 \cdot \theta^{(T_1 - T_2)}$ ，对致臭物质 H_2S 而言， $\theta=1.016$ 。

(2) 若空塔停留时间 $t=16.2$ s、生物滤塔 H_2S 容积负荷为 2.22 $g/(m^3$ 填料·h)，当塔内温度大于等于 13 $^{\circ}C$ 时，出气浓度中的 H_2S 浓度可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》的一级标准；若塔内温度小于 13 $^{\circ}C$ ，必须加热方可达标。

3.2 固废塔去除硫化氢的试验研究

3.2.1 试验方法

固废塔内装入填料粉煤灰碎砖块，利用其吸附作用对高负荷臭气硫化氢进行部分去除和低负荷释放试验。

在填料粒径约 $d=2$ cm，进气风量 $Q=700$ m^3/h 左右条件下，高浓度运行一段

时间。试验采用新填料，连续运行的方式下，间隔一定的时间采样，通过监测进出气 H₂S 浓度变化，考察粉煤灰碎砖块去除 H₂S 臭气的效果。运行一段时间更换填料，在填料粒径分别约为 d=2cm 和 d=4cm，进气风量 Q=1000m³/h 左右条件下，高浓度运行一段时间后将 H₂S 浓度调小，而后再调高。试验在间歇运行条件下，间隔一定的时间采样，通过监测进出气 H₂S 浓度变化，考察粉煤灰碎砖块对 H₂S 臭气的缓冲试验效果。

3.2.2 试验结果

(1) 以 d=2cm 的 FABS 在 Q=700m³/h 的条件下进行去除 H₂S 臭气试验，试验结果如表 3-2 所示（数据详见附表 2）。

表 3-2 d=2cm, Q=700m³/h 时, FABS 去除 H₂S 试验数据表

试验日期	进气风量 (m ³ /h)	平均进气浓度 (mg/m ³)	平均出气浓度 (mg/m ³)	平均去除率 (%)
08.3.30	700	14.343	6.308	56.02
08.3.31	700	14.043	10.341	26.36
08.4.1	700	15.258	13.014	14.71
08.4.2	700	13.012	11.751	9.69
08.4.3	700	15.922	11.186	29.74
08.4.6	700	15.573	5.768	62.96
08.4.7	700	14.059	7.542	46.35
08.4.9	700	14.725	8.802	40.22
08.4.10	700	15.679	10.679	31.89
08.4.11	700	17.158	8.779	48.83
08.4.13	700	14.792	9.936	32.83
08.4.18	700	11.568	6.022	47.94
08.4.19	700	12.255	5.626	54.09
08.4.20	700	12.104	7.680	36.55
08.4.22	700	14.574	10.436	28.39
08.4.23	700	15.269	11.668	23.58
08.4.24	700	15.588	11.271	27.70
08.4.25	700	13.083	8.965	31.48

(2) 以 d=2cm 的 FABS 在 Q=1000m³/h 的条件下进行去除 H₂S 缓冲试验，试验结果如表 3-3 所示（数据详见附表 3）。

表 3-3 d=2cm, Q=1000m³/h 时, FABS 去除 H₂S 试验数据表

试验日期	进气风量 (m ³ /h)	平均进气浓度 (mg/m ³)	平均出气浓度 (mg/m ³)	平均去除率 (%)
08.5.7	1000	11.009	3.072	72.09
08.5.8	1000	10.308	5.881	42.95
08.5.10	1000	9.478	7.358	22.37
08.5.13	1000	10.213	6.806	33.36
08.5.14	1000	2.253	1.881	16.50
08.5.15	1000	9.319	5.332	42.78
08.5.16	1000	0.039	0.055	-30.12
08.5.20	1000	0.007	0.009	-21.28

(3) 以 d=4cm 的 FABS 在 Q=1000m³/h 的条件下进行去除 H₂S 缓冲试验, 试验结果如表 3-4 所示 (数据详见附表 4)。

表 3-4 d=4cm, Q=1000m³/h 时, FABS 去除 H₂S 试验数据表

试验日期	进气风量 (m ³ /h)	平均进气浓度 (mg/m ³)	平均出气浓度 (mg/m ³)	平均去除率 (%)
08.7.3	1000	8.741	4.468	46.44
08.7.4	1000	10.322	7.337	28.92
08.7.5	1000	10.914	8.333	23.65
08.7.7	1000	11.409	6.524	42.82
08.7.8	1000	10.466	8.288	20.81
08.7.9	1000	0.221	0.109	50.68
08.7.11	1000	7.835	5.108	34.81
08.7.14	1000	11.153	6.670	40.20
08.7.15	1000	6.355	4.727	25.62
08.7.16	1000	5.833	3.786	35.09
08.7.17	1000	0.082	0.053	35.37
08.7.18	1000	6.409	3.776	41.08
08.7.25	1000	10.972	7.334	33.16
08.7.26	1000	15.421	11.635	24.55
08.7.28	1000	15.229	11.159	26.73
08.7.29	1000	15.868	12.487	21.31
08.7.30	1000	16.682	11.935	28.46

3.2.3 试验结果分析

根据表 3-2、3-3 和 3-4 所得的数据，可绘制平均进气浓度、平均出气浓度和平均去除率随运行时间的变化曲线如图 3-2、3-3 和 3-4 所示。

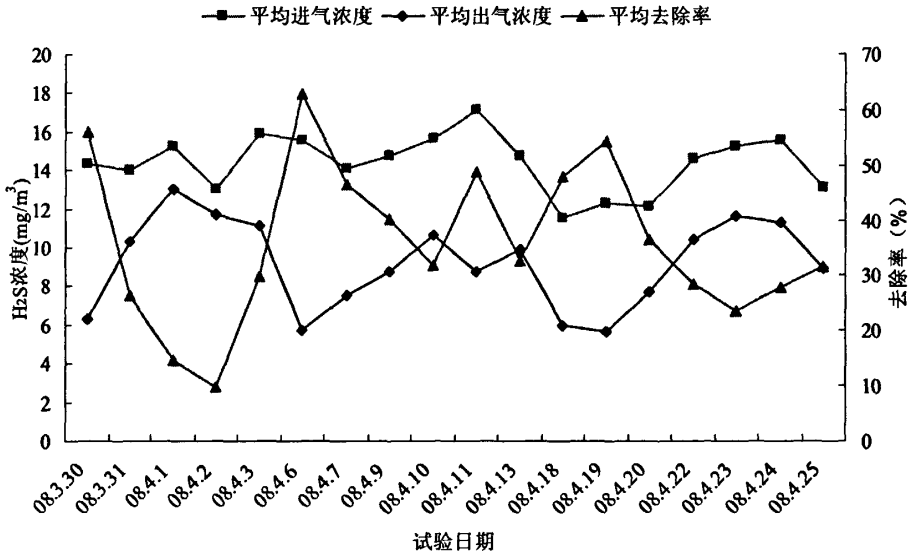


图 3-2 Q=700 m³/h 时，d=2cm 的 FABS 去除 H₂S 试验研究平均去除效果曲线

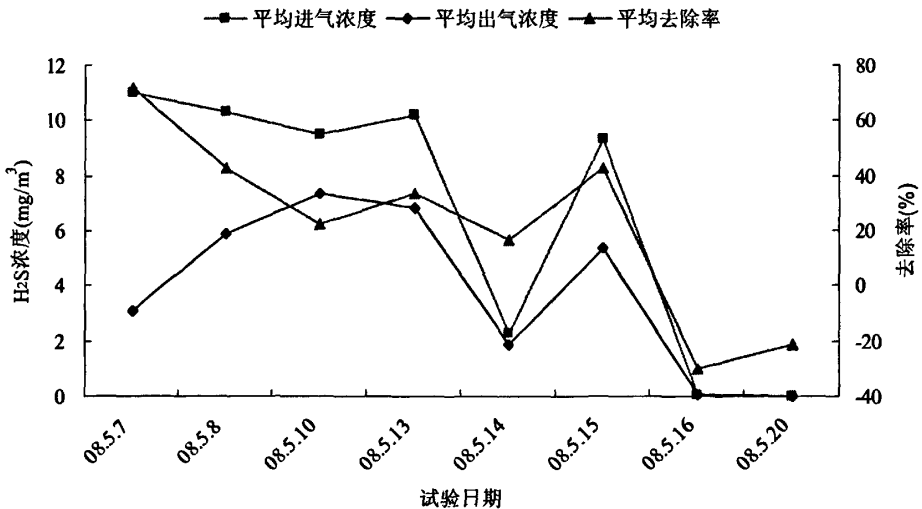


图 3-3 Q=1000 m³/h 时，d=2cm 的 FABS 去除 H₂S 试验研究平均去除效果曲线

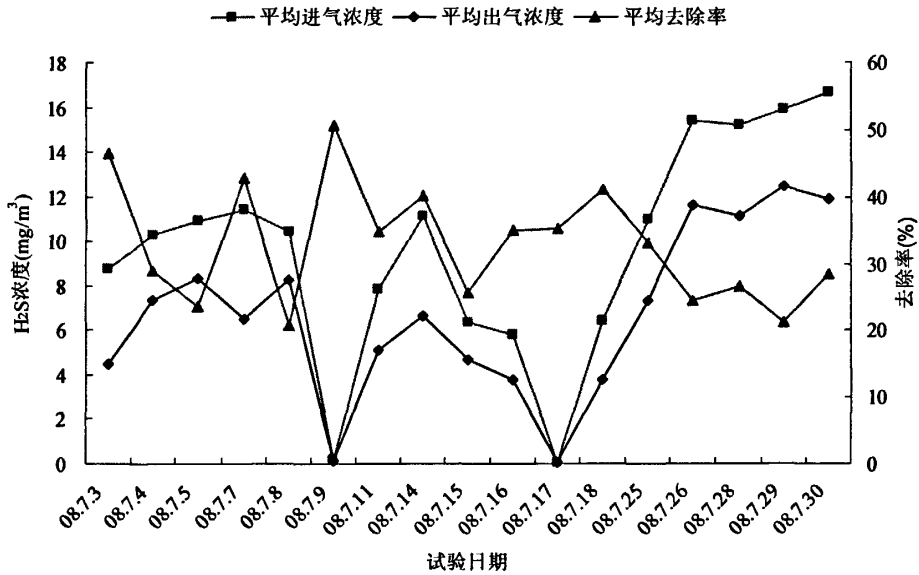


图 3-4 Q=1000 m³/h 时，d=4cm 的 FABS 去除 H₂S 试验研究平均去除效果曲线

由图 3-2 可知，进气浓度在 15mg/m³ 左右，FABS 对 H₂S 去除效果随着运行天数的递增表现较稳定。在粒径 d=2cm，进气风量 Q=700m³/h 条件下，高浓度运行近一个月，FABS 对 H₂S 仍具有较好的去除效果，最高日平均去除率达 62.96%，最低达 9.69%。更换新填料起始运行几天，日平均去除率从 56.02% 逐渐降低到 9.69%，继续运行几天，去除率又逐渐上升，然后去除率又重新出现下降，试验后期平均去除率基本在 40% 上下波动。但从整个图形来看，去除率还是呈逐渐降低趋势。试验后期去除率在下降趋势中出现少量反弹现象，分析原因可能是生产试验中的一些不可控因素导致，如环境温度和湿度等。

从图 3-3 和 3-4 可看出，日平均进气浓度大于 2mg/m³ 时，日平均去除率均为正值，当进气浓度小于 2mg/m³ 时，出现部分负去除，但释放现象表现不明显。为进一步研究 FABS 对 H₂S 的吸附规律，从上述试验数据中抽取部分天数试验进行比较。

3.2.3.1 进气风量 Q 对 FABS 去除 H₂S 的影响

图 3-5、3-6 与图 3-7、3-8 分别是 d=2cm，Q=700m³/h 与 Q=1000m³/h 时，装入填料后起始两天的试验结果。

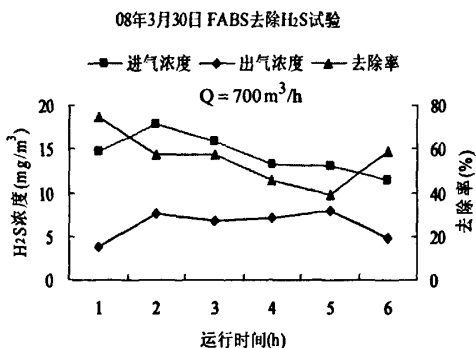


图 3-5 FABS 去除 H₂S 试验一

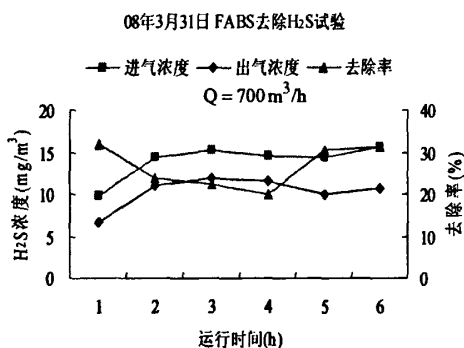


图 3-6 FABS 去除 H₂S 试验二

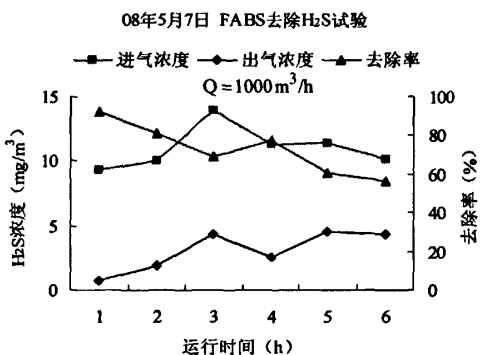


图 3-7 FABS 去除 H₂S 试验三

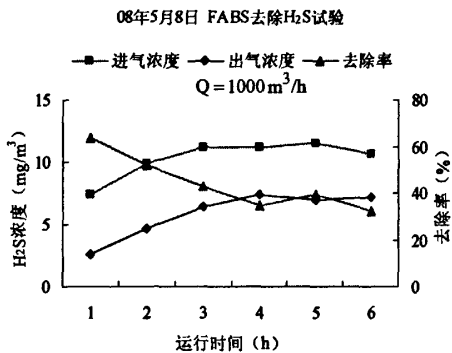


图 3-8 FABS 去除 H₂S 试验四

运行时间中 1 指每天第一个样，以后每隔一个小时取一个样。

从上述图中可以看出，在两种风量下随着运行时间的增加，去除效果均呈现降低趋势。在 $Q=700\text{m}^3/\text{h}$ 时，运行两天去除率从 74.41% 下降到 31.15%； $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 时，去除率从 91.99% 下降到 32.50%。从试验结果可知， $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 时的去除效果要好于 $Q=700\text{m}^3/\text{h}$ 时。两种风量下气体在固废塔内停留时间分别为 1.4s 与 2s，进气浓度分别在 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 与 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 左右，计算得出两种情况下进气负荷均约为 $10000\text{mg}/\text{h}$ 。理论上停留时间长，去除效果应该好，而试验中所得结果与理论相悖，具体原因有待进一步探讨。

3.2.3.2 填料粒径 d 对 FABS 去除 H₂S 的影响

图 3-9 和 3-10 是 $d=4\text{cm}$ ， $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 时，装入填料后起始两天的试验结果。

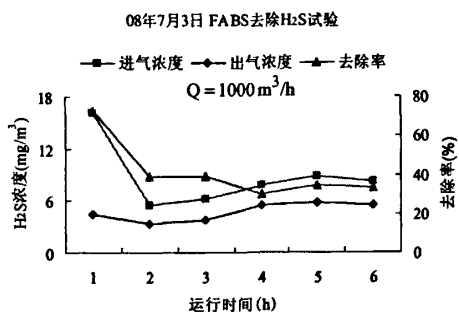


图 3-9 FABS 去除 H₂S 试验五

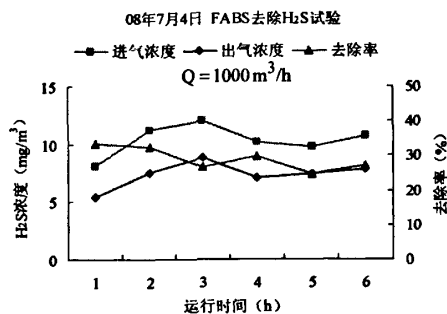


图 3-10 FABS 去除 H₂S 试验六

比较图 3-7、3-8 与图 3-9、3-10 可知， $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ ，在填料粒径 $d=2\text{cm}$ 时去除效果要好于 $d=4\text{cm}$ 时。在 $d=2\text{cm}$ 时，运行两天去除率从 91.99% 下降到 32.50%； $d=4\text{cm}$ 时，去除率从 72.67% 下降到 27.11%。从试验结果可知，填料粒径增加去除效果降低。分析原因主要是填料粒径变小，比表面积增大，吸附效果加强。但是填料粒径不能太小，否则填料堆积较严实，气体穿过填料需要动力增大，风量难以提升。

3.2.4 FABS 对 H₂S 的吸附机理分析

由于发生吸附的方法和对象的不同，吸附的定义也有不同，意义更广泛的吸附定义为：用多孔性固体处理流体混合物，使其中所含的一种或几种组分浓度集中在固体表面，而与其他组分分离的过程称为吸附。被吸附到固体表面上的物质称为吸附质，吸附质附着于其上的物质称为吸附剂。吸附分为正吸附和负吸附，当界面附近的浓度比相内部大时称作正吸附，反之为负吸附。吸附过程如图 3-11 所示。

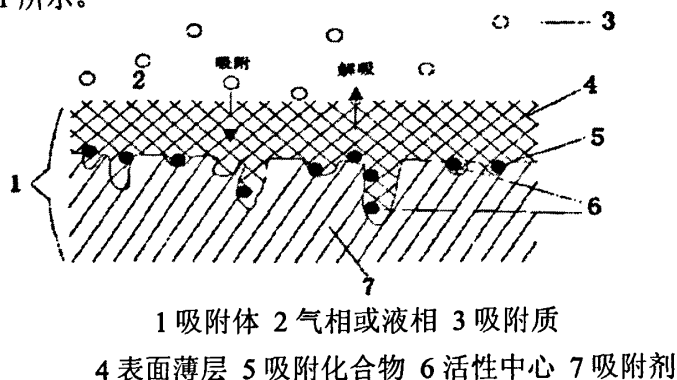


图 3-11 吸附过程示意图

吸附质在吸附剂上的吸附过程十分复杂，以气相吸附过程为例，吸附质从气体主流到吸附剂颗粒内部的传递过程分为两个阶段：第一阶段是从气体主流通过吸附剂颗粒周围的气膜到颗粒的表面，称为外部传递过程或外扩散。第二阶段是从吸附剂颗粒表面传向颗粒孔隙内部，称为孔内部传递过程或内扩散。这两个阶段是按先后顺序进行的，在吸附时气体先通过气膜到达颗粒表面，然后才能向颗粒内扩散，脱附时则逆向进行。气体分子到达颗粒外表面时，一部分会被外表面所吸附，而被吸附的分子有可能沿着颗粒内的孔壁向深入扩散，称为表面扩散；一部分气体分子还可能在颗粒内的孔中向深入扩散，称为孔扩散。在孔扩散的途中气体分子又可能与孔壁表面碰撞而被吸附。所以，内扩散是既有平行又有顺序的吸附过程，它的过程模式可表达为：

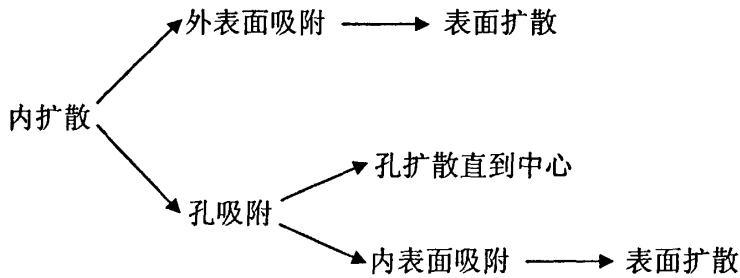


图 3-12 吸附传质过程

表 3-5 物理吸附与化学吸附的比较

项目	物理吸附	化学吸附
吸附质	无选择性	有选择性
生成特异的化学键	无	有选择性
固体表面的物性变化	可以忽略	显著
温度	低温下吸附量大	在比较高的温度下发生
吸附热	小，相当于冷凝热	大，相当于反应热
吸附量	单分子层吸附量以上	单分子层吸附量以下
吸附速度	快	慢
可逆性	可逆	不可逆

可见，吸附传递过程由三部分组成，即外扩散、内扩散和表面吸附。因此，吸附速率的大小将取决于外扩散速率、内扩散速率及吸附本身的速率。外扩散和内扩散过程称为是物理过程，即吸附过程也是动力学过程。对于一般的物理吸附，吸附本身的速率是很快的，即动力学过程的阻力可以忽略；而对化学吸

附，或称为动力学控制的吸附，则吸附阻力不可忽略。物理吸附和化学吸附的特性有很大差异，它们的区别如表 3-5 所示。

吸附过程是吸附质分子不断从气相往吸附剂表面凝聚，同时又有分子从固体表面返回气相主体的蒸发过程。当单位时间内被固体表面吸附的分子数量与逸出的分子数量相等时，就称吸附达到了平衡，这种平衡是动态平衡。达到平衡时吸附质在气相中的浓度称为平衡浓度，吸附质在吸附剂中的浓度称为平衡吸附量。

1916 年 Langmuir 对单分子层吸附进行了研究，提出了 Langmuir 吸附等温方程。它是从空气动力学出发，得到最基本的吸附等温方程：

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{k_L p}{1 + k_L p}$$

式中： θ —覆盖率；

q —单位质量（体积）的吸附剂所吸附的吸附质的质量，g/g；

q_m —极限平衡吸附容量，g/g；

k_L —Langmuir 吸附常数；

p —气体分压，Pa。

低温下物理吸附为主时，吸附剂表面形成单分子层吸附，其吸附等温线如图 3-13 所示。

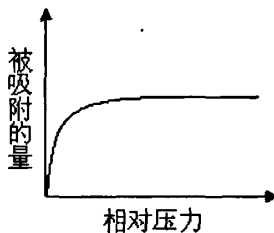


图 3-13 单分子层吸附等温线

FABS 对 H_2S 的吸附可用单分子层吸附来解释：刚通 H_2S 气体，填料表面 H_2S 分压为零，随着 H_2S 气体浓度增加，填料表面 H_2S 分压逐渐增大，被吸附的 H_2S 增加较快，表现为去除率较大；随着 H_2S 分压继续增大，被吸附的 H_2S 增加缓慢，表现为去除率降低；当 H_2S 分压达到一定值，吸附出现平衡，去除率降低至零；当停止通 H_2S 气体或 H_2S 气体浓度很小时，吸附平衡被破坏，出现负吸附，表现为释放 H_2S 气体。由于本试验为生产性试验，要达到 H_2S 气体

吸附平衡，需较长时间，成本较贵，固在未达到平衡点前已停止通 H₂S 气体，考察释放试验，试验结果表现为微弱释放。

为进一步研究 FABS 对硫化氢的去除机理，课题组取 08.3.27~08.4.25 未处理和处理过的 FABS 样品分别作 X 射线荧光光谱分析和 XRD 分析，分析结果见表 3-6，图 3-14 和图 3-15。

表 3-6 FABS 样品 X 射线荧光光谱分析

成份	名称	未处理	处理过
	SiO ₂	30.98	30.55
	Al ₂ O ₃	17.95	17.14
	Fe ₂ O ₃	5.53	5.47
	CaO	19.23	18.96
	MgO	0.65	0.80
	K ₂ O	1.04	0.92
	Na ₂ O	0.21	0.23
	TiO ₂	1.02	0.85
	SO ₃	2.10	4.04
	P ₂ O ₅	0.17	0.15
	MnO	0.043	0.025
	Cl	0.015	0.019
	烧失量	20.78	20.72

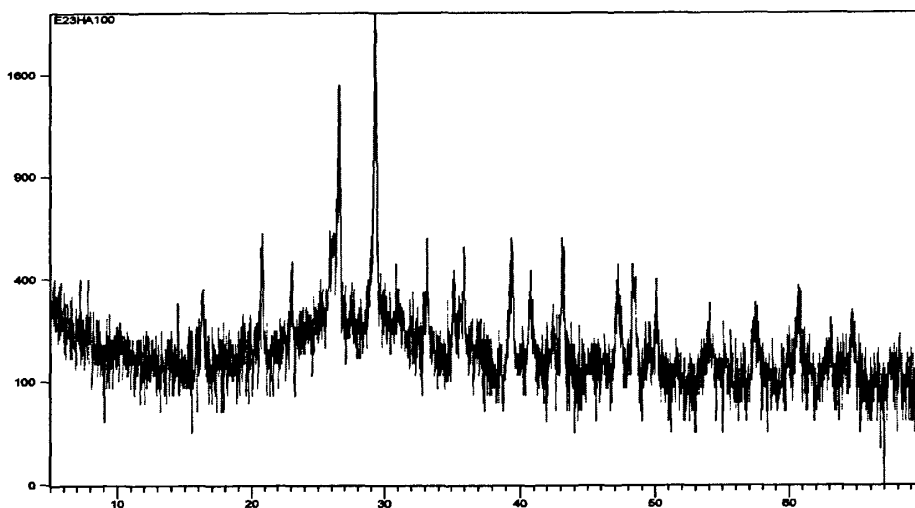


图 3-14 处理 H₂S 前 FABS 样品的 XRD 分析图

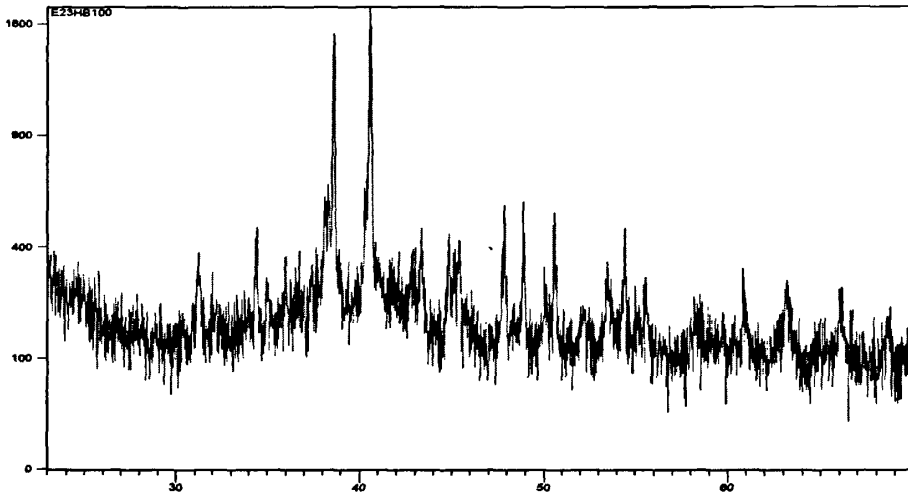


图 3-15 处理 H_2S 后 FABS 样品的 XRD 分析图

由表 3-6 可知，处理 H_2S 前后的 FABS 样品中，成分 SO_3 发生较明显变化，浓度组成由 2.10% 增加到 4.04%；而 FABS 中主要活性成分 Al_2O_3 和 CaO 浓度组成也发生了变化，处理后有所降低。从金属氧化物反应机理来看，常温下 Al_2O_3 不能与 H_2S 发生反应，只有 CaO 在此条件下能与 H_2S 发生化学反应。由此分析，FABS 中的 CaO 浓度降低的原因可能是与 H_2S 发生了化学反应导致。但是，可以看出 SO_3 浓度的升高幅度远远高于 CaO 浓度降低的幅度，说明除了发生上述化学反应外，还存在大量的 H_2S 被 FABS 中其他物质所吸收。分析原因可能是 FABS 中的具有无机离子交换特性和吸附作用的沸石、莫来石、炭粒和硅胶等与 H_2S 作用的结果。由上述分析可知，FABS 对 H_2S 的处理是物理吸附和化学反应共同作用的结果。

图 3-14 与 3-15 分别是 FABS 处理 H_2S 前后的 XRD 分析图谱。图 3-14 经软件分析可知，FABS 处理前的主要成分为石英 (SiO_2)、铝酸三钙 ($3CaO \cdot Al_2O_3$) 等，元素 S 在粉煤灰砖中主要以 $Ca(SO_4)$ 形式存在。图 3-15 经分析得出，处理过 H_2S 的 FABS 中主要成分未发生明显变化，只出现少许变化。拿 CaS 的三峰与图中变化地方进行比较，结果不理想。分析原因可能是由于元素 S 在整个物质成分中含量较低，并且在 XRD 图谱中三峰强度表现不明显或与其他物质的峰值重合，要分析出元素 S 具体以何种形式存在较困难。 H_2S 与 FABS 中物质发生反应主要有两个方面原因：(1) 由于 FABS 表面具有大量的 $Si-O-Si$ 键、 $Al-O-Al$ 键与具有一定极性的 H_2S 分子产生偶极-偶极键的吸附；(2) FABS 中

含有大量碱性物质如 CaO, 易于酸性物质 H₂S 发生反应。

3.2.5 小结

(1) FABS 对 H₂S 的去除效果非常显著。在 $d=2\text{cm}$ 、 $Q=700\text{ m}^3/\text{h}$ 和 $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 与 $d=4\text{cm}$ 、 $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 时, 对高浓度进气, 大部分去除率在 20% 以上; 对低浓度进气时, FABS 对 H₂S 的去除与释放不明显。整个运行过程中, 去除率呈现降低、升高、再降低的趋势。

(2) 当 $d=2\text{cm}$ 时, 在 $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 时的 FABS 对 H₂S 去除效果要优于在 $Q=700\text{m}^3/\text{h}$ 时的情形。

(3) 当 $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 时, $d=2\text{cm}$ 的 FABS 对 H₂S 去除效果要优于 $d=4\text{cm}$ 的 FABS。填料粒径变小有助于增大去除效果。

(4) 通过对 FABS 去除 H₂S 的机理研究, 分析得出 FABS 去除 H₂S 是通过物理吸附与化学作用的共同结果, 但主要通过物理吸附, 少量 H₂S 与 FABS 中组成物质发生化学反应。

3.3 固废塔去除氨气的试验研究

3.3.1 试验方法

固废塔内装入填料粉煤灰碎砖块, 利用其吸附作用对高负荷臭气 NH₃ 进行部分去除和低负荷释放试验。

在填料粒径 $d=4\text{cm}$, 进气风量 $Q=1000\text{m}^3/\text{h}$ 条件下, 高浓度运行一段时间, 停止通 NH₃ 气体; 运行一段时间后, 通低浓度 NH₃ 气体, 再停止通 NH₃ 气体。试验采用新填料, 连续运行的方式下, 间隔一定的时间采样, 通过监测进出气 NH₃ 浓度变化, 考察粉煤灰碎砖块对高负荷臭气 NH₃ 的去除试验效果及对低负荷臭气 NH₃ 的缓冲试验效果。

3.3.2 试验结果

(1) 在 NH₃ 进气浓度为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 左右, 风量为 $1000\text{ m}^3/\text{h}$ 条件下, 运行一段时间, 然后关闭钢瓶停止通 NH₃, 试验结果如图 3-16 与图 3-17 所示 (数据详见附表 5)。

(2) 在 NH_3 进气浓度为 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 左右, 风量为 $1000\text{m}^3/\text{h}$ 条件下, 运行一段时间, 然后关闭钢瓶停止通 NH_3 , 试验结果如图 3-18 与图 3-19 所示 (数据详见附表 5)。

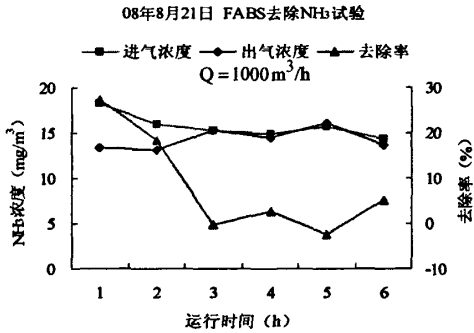


图 3-16 FABS 去除 NH_3 试验一

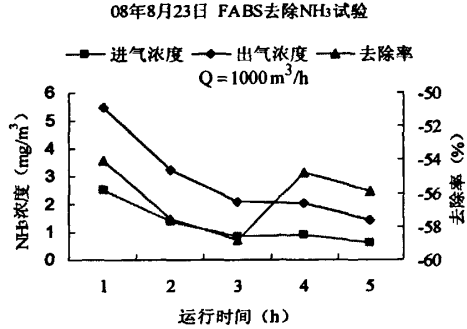


图 3-17 FABS 去除 NH_3 试验二

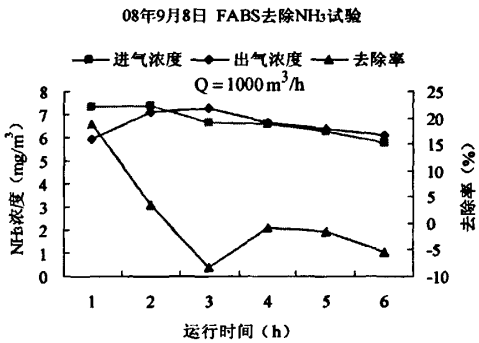


图 3-18 FABS 去除 NH_3 试验三

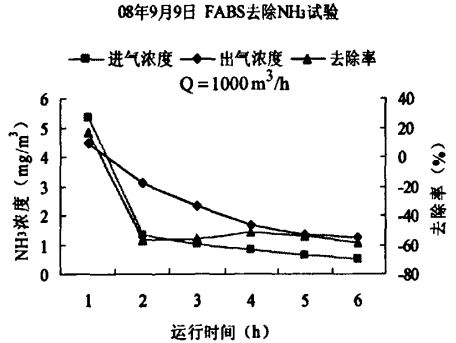


图 3-19 FABS 去除 NH_3 试验四

3.3.3 试验结果分析

(1) 由图 3-16~图 3-19 可知, FABS 对臭气 NH_3 的去除效果不明显, 相反释放效果较明显。

(2) 由图 3-16 与图 3-18 可知, FABS 去除高浓度 NH_3 时, 运行初一段时间去除率为正, 高达 27%, 随着高浓度 NH_3 继续通入, 出现部分负去除, 去除效果不稳定; FABS 去除低浓度 NH_3 时, 去除效果更不稳定, 大多数为释放。

(3) 由图 3-17 与图 3-19 可知, FABS 在吸收部分臭气 NH_3 后, 停止通 NH_3 , 在臭气 NH_3 进气浓度为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 左右时, 去除率均在 -55% 左右波动, 释放现象表现很明显。

(4) FABS 去除 NH_3 的效果比去除 H_2S 的效果差, 分析原因主要是: ① NH_3 在 FABS 表面几乎没有发生化学吸附。 H_2S 中 H-S 键键能为 365.8kJ/mol, NH_3 中 H-N 键键能为 393 kJ/mol, 此外, 由于 NH_3 中存在氢键, 使整个分子结合能增大; ② 吸附质分子量越大、溶解度越小, 处理效果越好。 H_2S 的分子量比 NH_3 分子量大, 所以吸附处理效果肯定是 H_2S 比 NH_3 好。

3.3.4 小结

FABS 去除 NH_3 效果不明显, 释放现象表现很明显。 FABS 去除高浓度 NH_3 时, 运行初一段时间去除率为正, 高达 27%, 随着高浓度 NH_3 继续通入, 出现部分负去除, 去除效果不稳定; FABS 去除低浓度 NH_3 时, 去除效果更不稳定, 大多数为释放。 FABS 在吸收部分臭气 NH_3 后, 停止通 NH_3 , 在臭气 NH_3 进气浓度为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 左右时, 去除率均在 -55% 左右波动, 释放现象很明显。

第 4 章 甲硫醇臭气去除方法初探

4.1 挥发性有机臭气去除技术综述

随着工业化的发展,城市污水厂和一些化工厂除产生大量臭气 H_2S 和 NH_3 外,还产生大量的有机挥发性臭气,如苯、甲苯和各种硫醇类。挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds) 简称 VOCs 通常是指常压下沸点低于 100°C 或 25°C 时饱和蒸气压大于 133Pa 的有机物称为 VOCs^[65]。

VOCs 对人体和环境的影响主要表现在以下几方面:

(1)很多 VOCs 物质有恶臭气味,相当一部分 VOCs 有致癌性、遗传中毒性,长期处于 VOCs 气体的环境中,会造成人体视觉、听觉、记忆受损;VOCs 中的伯醇类、醚类、醛类、酮类等溶剂损害人体的神经系统;苯、甲苯对肾、肝、血液系统和神经系统有损害;羟基甲酯、甲酸酯类使肺中毒;乙二醇类损害人的肾脏;氯乙烯、苯已被国际癌症研究中心定为人的致癌物。

(2)在阳光照射下,烃类 VOCs 可以和大气中的氮氧化物及氧化剂发生复杂的光化学反应,生成光化学烟雾,危害人体健康和植物成长。

(3)卤代烃类 VOCs 会在平流层与臭氧发生链式反应,破坏大气臭氧层,进而影响全球环境。

VOCs 的处理方法主要有两类:一类是破坏性消除法,如焚烧和催化燃烧法等,将 VOCs 转化为 CO_2 和 H_2O ;另一类是回收法,如吸附法、吸收法、冷凝法和膜分离法。炭吸附法使用范围最广,对苯、醋酸乙酯、氯仿等 VOCs 的回收非常有效。炭吸附主要应用于处理低浓度和较大风量的有机气体。冷凝法主要用于回收高沸点和高浓度的 VOCs。吸收法处理无机气态污染物的技术比较成熟,但对于有机废气,由于其水溶性一般不好,因而应用不太普遍。膜分离法作为一种非常有前途的回收法,目前在石油化工、制药行业得到了应用,该方法流程简单、回收率高、无二次污染,但膜分离比较适用于处理高浓度、较低风量的气体,而且必须考虑膜两边的压差推动力,因此膜分离法不适用于处理大风量、低浓度的有机气体。

近年来出现的气体污染物处理新技术,除了膜分离法外,还有生物净化法、

紫外氧化和光催化氧化法以及等离子体法。生物法是利用固相或液相反应器中微生物降解气流中的有机或无机污染物, 将其转化为二氧化碳、水、无机盐和生物质等无害或少污染的物质。生物净化技术具有设备简单、运行费用低、较少形成二次污染等优点, 尤其在处理低浓度、生物降解性好的气态污染物时更显其经济性。目前得到大量应用的是生物过滤器, 生物滴滤器则是目前研究的热点之一。

紫外氧化是利用空气中发生的光化学反应机理促使有机污染物氧化成水和二氧化碳。在紫外线的作用下, 臭氧、过氧自由基、羟基自由基和氧自由基类氧化剂被用来氧化破坏有机物。而光催化氧化是基于光催化剂在紫外线照射下具有的氧化还原能力而净化污染物。光催化剂属半导体材料, 包括 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 和 WO_3 等, 其中 TiO_2 具有良好的抗光腐蚀性和催化活性, 而且性能稳定, 价廉易得, 无毒无害, 是目前公认的最佳光催化剂。

等离子体法是利用高能电子射线激活、电离、裂解工业废气中各组分, 而发生氧化等一系列复杂化学反应, 将有害物转化为无害物或有用的副产物加以回收的方法。由于该法属于法净化过程, 不产生废水, 同时由于电子射线同时作用于废气中各组分, 能获得同时净化一种以上的气态污染物的效果, 具有系统工艺简单、操作方便、过程容易控制等优点, 总体上显示出良好的发展前景。

城市污水厂产生的挥发性有机臭气, 以甲硫醇(Methyl mercaptan)为代表, 它是无色而具有烂卷心菜气味的易燃气体, 分子量为 48.10, 沸点 $5.8\sim 6.2\text{ }^\circ\text{C}$, 臭阈值 $3.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 为自然界中最臭的几种物质之一, 在空气中爆炸限为体积分数 $8.9\%\sim 21.8\%$, 空气中允许质量浓度(一级)为 $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。甲硫醇有明显的毒蓄积作用, 慢性阈作用质量浓度 $3.93\text{ mg}/\text{m}^3$, 致人中毒质量浓度 $9.0\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

目前, 对甲硫醇的处理方法有物理(吸附)、化学(燃烧和分解等)和生物处理法, 将其转化为较低价值的化学品等^[66]。这些方法存在许多缺点, 如能耗巨大、存在二次污染、运行与维修复杂、成本高、有的效率不高, 只能用于低浓度废气的处理等。由于上述原因, 国内对甲硫醇的研究, 特别是从污水厂产生的混合气体中去除甲硫醇尚处于起步阶段^{[67][68][69][70][71]}。对于生物法去除甲硫醇国内主要是哈工大研究较多, 刘波^[67]等人利用两级滴滤法去除含甲硫醇的混合气体, 出气基本能达标。

4.2 试验目的和方法

由于甲硫醇难溶于水，利用生物法去除存在一定困难，但如果能将其溶解后理论上可以进行生物法去除。甲硫醇为可挥发性有机物，其性质应该和其它 VOCs 差不多，能溶于醇和醚类。本试验正是利用甲硫醇的这个物理性质将其溶解在丙二醇溶液中，考察丙二醇吸收甲硫醇的性能。

本试验部分在小模型中进行，试验装置如图 4-1 所示，填料柱内装着无机的塑料小球。试验中进气风量控制在 $15\text{m}^3/\text{h}$ 左右，喷淋量约 $6\text{L}/\text{h}$ 。

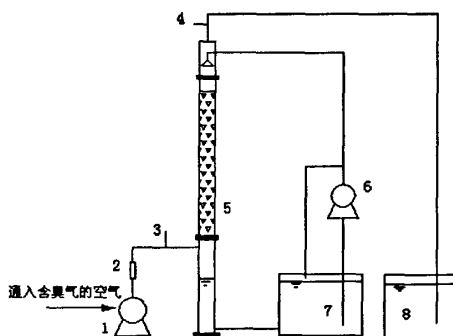


图 4-1 化学吸收塔模型

1 风机 2 气体流量计 3 进气采样口 4 出气采样口
5 填料柱 6 水泵 7 水箱 8 尾气吸收桶

4.3 试验结果与分析

(1) 喷淋液中丙二醇与水的体积比为 1:20 时，试验结果见表 4-1 所示。

表 4-1 丙二醇吸收甲硫醇试验结果一

试验日期	平均进气浓度 (mg/m^3)	平均出气浓度 (mg/m^3)	平均去除率 (%)
08.5.22	0.123	0.035	71.54
08.5.24	0.052	0.026	50.00

(2) 喷淋液中丙二醇与水体积比为 1:10 时，试验结果见表 4-2 和图 4-2 所示。

表 4-2 丙二醇吸收甲硫醇试验结果二

试验日期	平均进气浓度 (mg/m ³)	平均出气浓度 (mg/m ³)	平均去除率 (%)
08.5.26	0.065	0.043	33.85
08.5.27	0.046	0.022	52.17
08.5.28	0.031	0.025	19.35
08.5.29	0.027	0.014	48.15
08.6.05	0.157	0.027	82.80

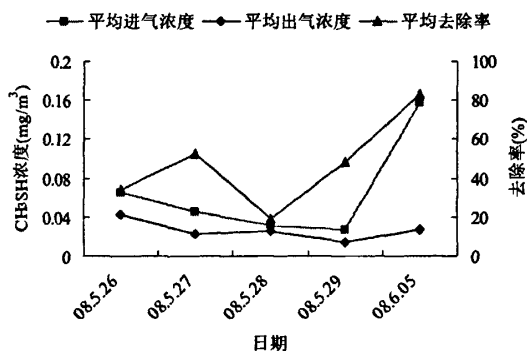


图 4-2 吸收法去除 CH₃SH 试验研究平均去除效果曲线

由图 4-2 可知，间隙运行 5 天中，丙二醇吸收液对 CH₃SH 均有一定的吸收作用，最高平均去除率为 82.80%，最低为 19.35%。比较表 4-1 与 4-2 得出，提高丙二醇在吸收液中的比例，试验结果未能提高去除率，分析原因可能是填料阻力过小，进气速度太快，导致喷淋未能均匀布水，试验中喷淋液是成股流下的，这样导致臭气和吸收液接触时间过短，吸收不充分。

4.4 小结

丙二醇吸收液对臭气 CH₃SH 有一定的吸收作用，但出气浓度均未达到国家排放标准。

第5章 结论与建议

5.1 结论

本研究是以固废塔与生物塔组合工艺处理污水处理厂产生的臭气，主要考察了温度对生物塔的影响，固废塔处理 H_2S 和 NH_3 的生产性试验，并对挥发性有机臭气 CH_3SH 进行探讨性小试试验。研究得到的主要结论如下：

(1) 在一定的塔内温度范围内，温度越高，生物滤塔对致臭物质的去除率越高，去除率与温度的关系满足 $\eta_1 = \eta_2 \cdot \theta^{(T_1 - T_2)}$ ，对致臭物质 H_2S 而言， $\theta = 1.016$ 。若空塔停留时间 $t = 16.2 \text{ s}$ 、生物滤塔 H_2S 容积负荷为 $2.22 \text{ g}/(\text{m}^3 \text{ 填料} \cdot \text{h})$ ，当塔内温度大于等于 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，出气浓度中的 H_2S 浓度可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》的一级标准；若塔内温度小于 $13 \text{ }^\circ\text{C}$ ，必须加热方可达标。

(2) FABS 对 H_2S 的去除效果非常显著。在 $d = 2 \text{ cm}$ 、 $Q = 700 \text{ m}^3/\text{h}$ 和 $Q = 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ 与 $d = 4 \text{ cm}$ 、 $Q = 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ 时，对高浓度进气，大部分去除率在 20% 以上；对低浓度进气时，FABS 对 H_2S 的去除与释放不明显。整个运行过程中，去除率呈现降低、增大、再降低的趋势。通过对 FABS 去除 H_2S 的机理研究，分析得出 FABS 去除 H_2S 是通过物理吸附与化学吸附的共同作用，但主要通过物理吸附，少量 H_2S 与 FABS 中组成物质发生化学反应。

(3) FABS 去除 NH_3 效果不明显，释放现象表现很明显。FABS 去除高浓度 NH_3 时，运行起初一段时间去除率为正，高达 27%，随着高浓度 NH_3 继续通入，出现部分负去除，去除效果不稳定；FABS 去除低浓度 NH_3 时，去除效果更不稳定，大多数为释放。FABS 在吸收部分臭气 NH_3 后，停止通 NH_3 ，在臭气 NH_3 进气浓度为 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 左右时，去除率均在 -55% 左右波动，释放现象很明显。

(4) FABS 去除 NH_3 的效果比去除 H_2S 的效果差，分析原因主要是：① NH_3 在 FABS 表面几乎没有发生化学吸附。 H_2S 中 H-S 键键能为 $365.8 \text{ kJ}/\text{mol}$ ， NH_3 中 H-N 键键能为 $393 \text{ kJ}/\text{mol}$ ，此外，由于 NH_3 中存在氢键，使整个分子结合能增大；② 吸附质分子量越大、溶解度越小，处理效果越好。

(5) 利用丙二醇吸收液处理 CH_3SH 的试验结果表明，丙二醇吸收液能吸收部分 CH_3SH ，但出气未能达到国家一级排放标准。

5.2 建议

经过本试验研究，取得了相应的成果，为固废塔和生物塔去除污水处理厂恶臭实际工程的设计和控制提供了相应的指导参数。由于本研究为生产性试验研究，实际影响因素复杂多变，给本研究造成很多不足之处，具体如下：

(1) 温度对生物塔去除氨气的试验研究，本试验要在塔内温度很低的条件下来完成，由于时间和环境问题，本部分未能全部完成，建议在以后的试验中完成。

(2) 对固废塔去除硫化氢和氨气的吸附周期需进行研究，找出实际运行中填料饱和吸附量和吸附周期。

(3) 粉煤灰砖块吸附硫化氢机理进行深入研究。

(4) 甲硫醇气体去除方法的研究，建议用紫外光催化氧化法进行小试。

(5) 生物塔内去除氨气和硫化氢的微生物研究，快速培养优势菌种。

参考文献

- [1] 张容贤.恶臭的测定与评价[J].化工环保, 1996, 16(5): 10-12.
- [2] 王建国, 袁武建, 陈清.污水处理系统除臭技术综述[J].能源环境保护, 2005, 19(5): 5-8.
- [3] 刘锴.城市污水处理厂臭气问题分析与控制[J].上海环境科学, 2003, (增刊): 4-7.
- [4] GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准[S].
- [5] GB 14554-93, 恶臭污染物排放标准[S].
- [6] 胡国华.生物法处理垃圾恶臭气体工艺研究:[硕士学位论文].成都: 成都理工大学地质工程, 2005.
- [7] 石磊.恶臭污染测试与控制技术.北京: 化学工业出版社, 2004, 12: 150.
- [8] 国家环境保护局和国家技术监督局. GB14554-93. 中华人民共和国国家标准恶臭污染物排放标准.1993-08-06.
- [9] 尹军, 王晓玲, 赵玉鑫等.城市污水处理厂除臭技术.环境污染治理技术与设备, 2006, 7(8): 90.
- [10] 刘碧燕.城市污水处理厂除臭国内外技术现状.企业技术开发, 2005, 24(12): 103.
- [11] 孙彤, 徐彪.除臭方法及展望.辽宁工学院学报, 2003, 23(6): 44.
- [12] 孙政, 周建忠, 王屹等.城市污水处理厂除臭技术.西南给排水, 2006, 28(5): 5.
- [13] 李立清, 杨建康.恶臭污染及其治理技术.化工环保, 1995, 15(3): 41.
- [14] 石黑辰剂.恶臭防治技术开展的现状.国外环境科学技术, 1985, 23(2): 79-81.
- [15] 李占华.炼化污水处理场恶臭防治分析.河北化工, 2006, 29(3): 61.
- [16] 申屠灵女.催化燃烧法处理炼油污水处理场臭气.广石化科技, 2003, 90(4): 44-47.
- [17] 姜安玺, 张英民, 姜蔚等.催化法在恶臭治理中的应用.哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2004, 20(2): 203-205.
- [18] 侯根然, 宋艳清.污染水体除臭技术及综合防治对策.黄河水利职业技术学院学报, 1999, 11(3): 24-26.
- [19] Thompson G W, Ockeman L T, Schreyer J M.Preparation and Purification of Potassium Ferrate(IV).J.Am.Chem.Soc., 1951, 73(2): 1379-1381.
- [20] 朱菊花.湿式氧化法脱除废气中 H₂S 新技术研究: [硕士学位论文].湘潭: 湘潭大学化工学院环境工程, 2004, 2-6.
- [21] 田永豪.气体净化中脱硫方法之我见.贵州化工, 1996, 3: 44-47.

- [22] 朱绍芬.硫化氢气体治理方法探悉.石油化工环境保护, 1996, 1: 35-37.
- [23] 董群, 武显春, 单希林等.化学吸收—催化氧化法脱除酸性气中硫化氢的试验研究.石油炼制与化工, 2000, 31(9): 17-19.
- [24] 何永纪.炼油厂恶臭污染治理技术研究: [工程硕士学位论文].浙江: 浙江工业大学化学工程与材料学院化学工程, 2005, 18.
- [25] 王爱杰, 徐潇文, 任南琪等.污水厂臭气生物处理技术研究状况与发展趋势.中国沼气, 2005, 23(3): 15-19.
- [26] 杨柳燕, 肖琳.环境生物技术.北京: 高等教育出版社, 2003: 279-287.
- [27] Gero Leson Biofiltration Innovative Air Pollution Control Technnology For VOC Emissions, J Air Manage Assoc.1991, 41(8): 1045-1054.
- [28] Cho K.S.Zhang L.Hirai M.et al.Characteristics of Gas-born Ammonia Removal and Oxidation by a Biotrickling Filter and a Fern-chip Packed Biofilter.J.Ferment.Bioeng.1991, 71(1): 44.
- [29] Cho K.S. Hirai M. Shoda M.Development of Odor Destruction Technology on Sulfides.J.Ferment.Bioeng.1991, 71(6): 384.
- [30] Zhang L. Hirai M. Shoda M.Destruction of dimethyl disulfide in a gas flow system with dielectric barrier discharge .J.Ferment.Bioeng.1991, 72(5): 392.
- [31] Cho K.S. Hirai M. Shoda M.Isolation of a carbon disulfide utilizing Thiomonas sp and its application in a biotrickling filter.J.Ferment.Bioeng.1992, 58(4): 1183.
- [32] Cho K.S. Hirai M. Shoda M.Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with Thiobacillus thioparus DW44.J.Ferment.Bioeng.1992, 73(1): 46.
- [33] Park S.J.Cho K.S.Hirai M. et al. Removal of hydrogen sulphide by immobilized Acidithiobacillus thiooxidans in a Biotrickling filter packed with polyurethane foam. J.Ferment.Bioeng.1993, 76(1): 55.
- [34] P.Baltrenas and R.Vaaskunaite.A biofilter containing a biologically active layer of Pine bark for removing volatile hydrocarbons from air.Chemical and Petroleum Engineering, 2004, 40: 7-8.
- [35] 周群英, 高延耀.环境工程微生物学(第二版)[M].高等教育出版社, 2000, 7.
- [36] 国家环境保护局.空气和废气监测分析方法[M].中国环境科学出版社, 1997.
- [37] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].中国环境科学出版社, 1997.
- [38] 奚亘立, 孙裕生, 刘秀英.环境监测(修订版)[M].高等教育出版社, 1995, 4.
- [39] 赵鹏高等编著.粉煤灰综合利用.沈阳辽宁科学技术出版社, 1993.5-25.
- [40] 吕梁, 侯浩波编.粉煤灰性能与利用.北京中国电力出版社, 1997.9-43.
- [41] Sanders et al.Heated Fly Ash/Hydrated Lime Slurries of Importance to Sulfur Dioxide Reactivity Potential.Envirion.Science and Technology.1995, 18:

- 548-552.
- [42] W.jozewicz, G.T.Rochelle.Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing, *Environ.Progress*, 1986, 5(4) : 28-32.
- [43] 中国建材研究院水泥所.水泥性能及其检验.北京: 中国建材工业出版社, 1994, 7: 127.
- [44] 王智.石灰对粉煤灰活性激发作用的研究进展.粉煤灰综合利用, 1999, 13(1): 27-30.
- [45] 于水军.粉煤灰物理化学激活新方法研究.粉煤灰综合利用, 1998, 12(2): 54-55.
- [46] Jozewicz W, Chang C S, Sedman C B.Bench-Scale Evaluation of Calcium Sorbents for Acid Gas Emission Control, *Environ.Progress*, 1990, 9(3): 137-142.
- [47] Jozewicz W, Chang C S, Brna T G et al.Reaction of Solids from Furnace Injection of Limestone for SO₂ Control, *Environ.Sci.Technol.*1987, 21(7): 664-670.
- [48] Ho C S, Shim S M.Ca(OH)₂/Fly Aly Sorbents for SO₂ Removal, *Ind.Eng.Chem.Res.*1992, 31: 1130-1135.
- [49] 赵毅, 马双忱, 李燕中等.利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究, *中国电机工程学报*, 2002, 22(3): 108-112.
- [63] 孙佩石, 杨显万.生物法净化低浓度挥发性有机废气的动力学问题探讨[J].*环境科学学报*, 1999, 19(2): 153-158.
- [64] Kazuhiro S, Satosi O, Takashi O et al. Characteristics of hydrogen sulfide removal in a carrier-packed biological deodorization system[J].*Biochemical Engineering Journal* 2000. (5): 209-217.
- [65] 羌宁.城市空气质量管理与控制[M].北京: 科学出版社, 2003.
- [66] 余迎新, 赵博, 杨红健.用含甲硫醇的废气合成甲基磺酰氯[J].*化工环保*, 2004, 24(增刊): 318-320.
- [67] 刘波, 姜安玺等.两级滴滤去除硫化氢和甲硫醇混合恶臭气体[J].*中国环境科学*, 2003, 23(6): 618-621.
- [68] 林琳.生物法去除含甲硫醇恶臭气体的机理[J].*辽宁城乡环境科技*, 2000, 20(4): 7-8.
- [69] 李少辉, 姜安玺等.生物滴滤塔降解甲硫醇乙硫醇的速率研究[J].*黑龙江大学自然科学学报*, 2005, 22(6): 724-728.
- [70] 袁志文, 何平晶, 邵立明.固定化微生物法处理含甲硫醇恶臭气体[J].*上海环境科学*, 2000, 19(3): 108-111.
- [71] 牟桂芝, 郭兵兵, 何凤友.活性炭吸附法治理含甲硫醇恶臭气体[J].*石油化工环境保护*, 2004, 27(3): 42-45.

致谢

本论文是在姜应和教授的悉心指导和教诲下完成的。导师严谨的治学作风，勤勉的工作风格，活跃的学术思想，谦虚的学者风范必将使我受益终生，在此感谢他三年来对我的关心和培养。在此，我谨向敬爱的导师致以最诚挚的谢意！

在试验过程中还得到了叶舟老师、张翔凌老师和李翠华老师的指导和帮助；同时得到了李庆波、田忠艳、刘生红、孙彦博、郭标、沈君、梁艳、张婷和何苏伟同学的帮助，在此对各位老师和同学表示诚挚的感谢。

在论文展开期间，武汉市沙湖污水处理厂的董文明主任、钱利民主任及其他工作人员为本试验研究提供了极大的支持，同时还得到了 301 市政工作室其他同学的热情帮助，论文才得以顺利完成，在此一并表示衷心的感谢！

另外，对所有关心和帮助我的老师和朋友，一并表示由衷的感谢！

谨将此文献给我的家人和所有关心、支持我的朋友们！他们对我的深切关怀和殷切希望是我前行的最大动力！

张超
2009年5月
于武汉理工大学

附表

附表1 温度对生物塔去除 H₂S 的试验数据

试验	采样	环境	塔内	进气	出气	去除率	加热	平均	平均
2008-1-17	11:00	3.1	12.8	10.111	0.296	97.07	32	13	97.13
	12:00	3.5	13	10.276	0.288	97.20			
	14:00	3.5	9.5	13.097	0.365	97.21			
	15:00	3.5	9.8	9.683	0.393	95.94	20	10	96.16
	16:00	4.5	9.9	9.463	0.442	95.33			
	18:00	3.0	7	10.855	0.672	93.81	10	7	94.72
	19:00	2.8	6.8	10.037	0.495	95.07			
	20:00	2.8	6.5	10.636	0.503	95.27			
	22:00	2.5	4	8.207	0.606	92.62			
	23:00	2.2	3.2	10.304	0.873	91.53	0	3	90.80
0:00	1.5	2.9	11.012	1.293	88.26				
2008-1-19 ~2008-1-20	19:00	2.5	14.8	9.396	0.000	100	40	14.7	100
	20:00	2.0	14.5	9.736	0.000	100			
	22:00	1.5	10.7	8.325	0.048	99.42	30	10.7	98.74
	23:00	1.5	10.6	9.621	0.187	98.06			
	1:00	2.0	7.8	9.736	0.395	95.94	30	8.0	95.66
	2:00	2.5	8.1	9.915	0.459	95.37			
	4:00	2.0	5.5	9.600	0.785	91.82	10	5.5	91.34
	5:00	1.5	5.5	12.436	1.138	90.85			
	7:00	0.5	3	10.623	1.181	88.88	0	3.0	87.68
8:00	1.0	2.9	10.834	1.465	86.48				
2008-1-26 ~2008-1-27	17:20	2.0	13	9.098	0.032	99.65	40	13	99.79
	19:00	0.5	13	10.401	0.000	100			
	20:00	0.5	13	11.154	0.032	99.71			
	22:00	0.0	8.5	8.528	0.091	98.93	30	8.7	98.99
	23:00	0.0	8.8	9.201	0.087	99.05			
	1:00	0.0	5.8	9.968	0.356	96.43	20	5.8	98.19
	2:00	-0.5	5.8	9.889	0.004	99.96			
	4:00	-1.5	3.5	10.161	0.873	91.41	10	3.3	80.63
	5:00	-0.5	3	10.343	3.119	69.84			
	7:00	-2.0	0.8	8.571	3.844	55.15	0	0.7	55.23
8:00	-2.0	0.5	8.241	3.683	55.31				

附表 2 d=2cm, Q=700m³/h 时, FABS 去除 H₂S 的试验数据

试验	采样	进气浓度	出气浓度	去除率
08.3.30	9:15	14.678	3.756	74.41%
	10:15	17.792	7.528	57.69%
	11:15	15.892	6.707	57.80%
	12:15	13.145	7.117	45.86%
	14:15	13.061	7.981	38.89%
	15:15	11.487	4.756	58.60%
08.3.31	9:00	9.846	6.696	31.99%
	10:00	14.438	10.980	23.95%
	11:00	15.340	11.896	22.45%
	13:00	14.549	11.659	19.86%
	14:00	14.434	10.041	30.44%
	15:00	15.648	10.773	31.15%
08.4.1	9:00	14.337	12.046	15.98%
	10:00	16.047	13.976	12.91%
	11:00	16.182	13.403	17.17%
	13:00	15.956	14.049	11.95%
	14:00	14.595	12.857	11.91%
	15:00	14.432	11.750	18.58%
08.4.2	9:00	13.737	11.759	14.40%
	10:00	13.359	12.898	3.45%
	11:00	12.692	11.497	9.42%
	13:00	12.957	12.338	4.78%
	14:00	12.905	11.425	11.47%
	15:00	12.419	10.588	14.74%
08.4.3	9:00	14.642	8.372	42.82%
	10:00	18.286	12.182	33.38%
	11:00	13.641	11.779	13.65%
	13:00	17.476	12.439	28.82%
	14:00	16.894	12.086	28.46%
	15:00	14.594	10.260	29.70%

08.4.6	9:00	17.001	5.479	67.77%
	10:00	17.395	7.168	58.79%
	11:00	24.837	8.611	65.33%
	12:30	0.845	0.401	52.54%
	13:30	15.823	5.822	63.21%
	14:30	17.538	7.127	59.36%
08.4.7	9:00	14.54	6.329	56.47%
	10:00	17.463	9.200	47.32%
	11:00	15.373	9.295	39.54%
	12:00	14.999	8.666	42.22%
	13:30	21.543	11.505	46.60%
	14:30	0.434	0.256	41.01%
08.4.9	9:00	15.418	4.723	69.37%
	10:00	17.199	11.559	32.79%
	11:00	25.070	16.926	32.49%
	13:00	0.347	0.234	32.56%
	14:00	14.877	9.115	38.73%
	15:00	15.437	10.257	33.56%
08.4.10	9:00	17.765	9.669	45.57%
	10:00	17.265	11.842	31.41%
	11:00	23.776	18.044	24.11%
	13:00	0.431	0.336	22.04%
	14:00	19.232	13.516	29.72%
	15:00	15.602	10.667	31.63%
08.4.11	9:00	16.033	6.074	62.12%
	10:00	17.070	8.070	52.72%
	11:00	17.014	8.843	48.03%
	12:30	18.063	9.942	44.96%
	13:30	17.316	10.193	41.14%
	14:30	17.450	9.553	45.26%
08.4.13	9:00	12.668	5.758	54.55%
	10:00	13.561	8.379	38.21%
	11:00	14.610	9.701	33.60%
	13:00	15.547	11.399	26.68%
	14:00	16.091	12.223	24.04%
	15:00	16.275	12.156	25.31%

08.4.18	9:30	9.403	3.444	63.37%
	10:30	11.129	5.835	47.57%
	11:30	11.841	6.886	41.85%
	13:30	11.898	6.367	46.49%
	14:30	11.535	6.065	47.42%
	15:30	13.602	7.535	44.60%
08.4.19	9:30	9.195	2.967	67.73%
	10:30	11.306	4.926	56.43%
	11:30	12.669	4.661	63.21%
	13:30	12.674	6.508	48.65%
	14:30	14.230	7.421	47.85%
	15:30	13.454	7.273	45.94%
08.4.20	9:30	12.153	7.019	42.24%
	10:30	13.253	8.063	39.16%
	11:30	10.943	7.261	33.65%
	13:30	11.078	7.105	35.86%
	14:30	10.795	7.120	34.04%
	15:30	14.404	9.511	33.97%
08.4.22	9:30	16.339	12.357	24.37%
	10:30	11.989	8.939	25.44%
	11:30	13.444	9.536	29.07%
	13:30	13.600	9.985	26.58%
	14:30	15.694	10.481	33.22%
	15:30	16.375	11.320	30.87%
08.4.23	9:30	19.62	14.979	23.65%
	10:30	14.266	11.322	20.64%
	11:30	16.354	13.324	18.53%
	13:30	13.706	10.050	26.67%
	14:30	9.786	7.128	27.16%
	15:30	17.881	13.207	26.14%
08.4.24	9:30	17.517	11.269	35.67%
	10:30	19.422	14.843	23.58%
	11:30	12.587	9.647	23.36%
	13:30	15.435	11.603	24.83%
	14:30	14.504	9.987	31.14%
	15:30	14.065	10.277	26.93%

	9:30	14.078	8.736	37.95%
	10:30	15.177	10.914	28.09%
08.4.25	11:30	15.596	11.489	26.33%
	13:30	10.512	7.226	31.26%
	14:30	9.958	6.544	34.28%
	15:30	13.178	8.878	32.63%

附表3 d=2cm, Q=1000m³/h 时, FABS 去除 H₂S 试验数据

试验日期	采样时间	进气浓度 (mg/m ³)	出气浓度 (mg/m ³)	去除率 (%)	去除量 (mg)
08.5.7	9:30	9.342	0.748	91.99	44.761
	10:30	9.998	1.902	80.98	
	11:30	13.945	4.330	68.95	
	12:30	11.293	2.568	77.26	
	13:30	11.375	4.502	60.42	
	14:30	10.098	4.383	56.60	
08.5.8	9:30	7.352	2.655	63.89	121.397
	10:30	9.860	4.725	52.08	
	11:30	11.158	6.374	42.88	
	12:30	11.235	7.343	34.64	
	13:30	11.567	6.979	39.66	
	14:30	10.677	7.207	32.50	
08.5.10	9:30	9.138	5.022	45.04	37.182
	10:30	10.741	7.032	34.53	
	11:30	10.541	8.244	21.79	
	13:30	10.961	9.127	16.73	
	14:30	8.086	7.627	5.68	
	15:30	7.399	7.094	4.12	
08.5.13	9:30	7.290	1.927	73.57	22.326
	10:30	9.429	4.984	47.14	
	11:30	11.074	9.897	10.63	
	13:30	11.817	7.879	33.32	
	14:30	11.403	8.730	23.44	
	15:30	10.264	7.419	27.72	
08.5.14	9:30	13.182	10.713	18.73	47.495
	10:30	0.093	0.233	-60.09	
	11:30	0.095	0.152	-37.50	
	13:00	0.046	0.054	-14.81	
	14:00	0.017	0.059	-71.19	
	15:00	0.085	0.076	10.59	

08.5.15	9:30	0.035	0.024	31.43	24.756
	10:30	12.003	6.511	45.76	
	11:30	11.622	6.296	45.83	
	12:30	8.960	5.048	43.66	
	13:30	12.790	7.780	39.17	
	14:30	10.504	6.334	39.70	
08.5.16	9:30	0.046	0.076	-39.47	39.241
	10:30	0.057	0.079	-27.85	
	11:30	0.035	0.053	-33.96	
	13:30	0.044	0.046	-4.35	
	14:30	0.035	0.051	-31.37	
	15:30	0.015	0.027	-44.44	
08.5.20	9:30	0.004	0.011	-63.64	-0.910
	10:30	-	-	-	
	11:30	0.008	0.009	-11.11	
	13:30	0.007	0.011	-36.36	
	14:30	0.007	0.007	0	
	15:30	0.011	0.009	18.18	

附表 4 d=4cm, Q=1000m³/h 时, FABS 去除 H₂S 试验数据

试验日期	采样时间	进气浓度 (mg/m ³)	出气浓度 (mg/m ³)	去除率 (%)	去除量 (mg)
08.7.3	9:30	16.123	4.406	72.67%	157.179
	10:30	5.471	3.321	39.30%	
	11:30	6.222	3.793	39.04%	
	13:30	7.733	5.431	29.77%	
	14:30	8.729	5.693	34.78%	
	15:30	8.169	5.446	33.33%	
08.7.4	9:30	8.134	5.404	33.56%	67.307
	10:30	11.170	7.532	32.57%	
	11:30	12.024	8.797	26.84%	
	13:30	10.162	7.131	29.83%	
	14:30	9.770	7.377	24.49%	
	15:30	10.671	7.778	27.11%	
08.7.5	9:00	8.946	6.654	25.62%	58.163
	10:00	11.822	8.626	27.03%	
	11:00	11.533	9.237	19.91%	
	13:00	11.141	8.839	20.66%	
	14:00	10.530	8.225	21.89%	
	15:00	11.510	8.414	26.90%	
08.7.7	9:30	10.516	2.963	71.82%	141.327
	10:30	11.551	6.691	42.07%	
	11:30	11.752	7.036	40.13%	
	13:30	11.911	7.703	35.33%	
	14:30	11.363	7.024	38.19%	
	15:30	11.362	7.725	32.01%	
08.7.8	9:30	11.244	8.163	27.40%	72.836
	10:30	11.889	9.697	18.44%	
	11:30	10.000	8.320	16.80%	
	13:30	10.733	8.564	20.21%	
	14:30	10.486	8.699	17.04%	
	15:30	8.446	6.285	25.59%	

08.7.9	9:30	1.115	0.470	57.85%	25.600
	10:30	0.081	0.087	-6.90%	
	11:30	0.039	0.053	-26.42%	
	13:30	0.035	0.020	42.86%	
	14:30	0.042	0.018	57.14%	
	15:30	0.013	0.007	46.15%	
08.7.11	9:00	0.018	0.000	100%	18.039
	10:00	6.795	2.615	61.52%	
	11:00	9.098	6.838	24.84%	
	12:30	9.338	6.704	28.21%	
	13:30	10.227	7.191	29.69%	
	14:30	11.533	7.299	36.71%	
08.7.14	9:30	10.319	3.750	63.66%	128.507
	10:30	11.194	5.975	46.62%	
	11:30	11.364	5.934	47.78%	
	13:30	12.074	8.324	31.06%	
	14:30	11.101	7.799	29.75%	
	15:30	10.864	8.235	24.20%	
08.7.15	9:30	0.064	0.000	100%	23.209
	10:30	0.047	0.013	72.34%	
	11:30	6.226	2.645	57.52%	
	13:30	11.036	8.436	23.56%	
	14:30	9.738	9.034	7.23%	
	15:30	11.019	8.231	25.30%	
08.7.16	9:30	10.421	4.734	54.57%	36.373
	10:30	11.669	7.417	36.44%	
	11:30	12.243	8.243	32.67%	
	13:30	0.359	1.836	-80.45%	
	14:30	0.137	0.284	-51.76%	
	15:30	0.171	0.202	-15.35%	
08.7.17	9:30	0.044	0.053	-16.98%	-0.165
	10:30	0.200	0.087	56.50%	
	11:30	0.163	0.094	42.33%	
	13:30	0.000	0.018	-100%	
	14:30	0.029	0.029	0%	
	15:30	0.054	0.034	37.04%	

08.7.18	9:30	0.035	0.011	68.57%	12.657
	10:30	11.330	6.351	43.95%	
	11:30	11.352	7.298	35.71%	
	12:30	2.918	1.442	50.58%	
08.7.25	9:50	10.218	3.597	64.80%	23.15
	11:00	14.861	8.486	42.90%	
	12:00	0.244	0.756	-67.77%	
	13:00	13.658	9.819	28.11%	
	14:00	14.458	10.653	26.32%	
	15:00	12.390	10.691	13.71%	
08.7.26	9:30	14.513	10.830	25.38%	33.10
	10:30	16.827	12.520	25.60%	
	11:30	16.249	12.752	21.52%	
	13:30	16.758	12.509	25.36%	
	14:30	15.056	11.382	24.40%	
	15:30	13.125	9.816	25.21%	
08.7.28	9:30	14.150	9.019	36.26%	26.29
	10:30	18.805	13.497	28.23%	
	11:30	16.024	11.772	26.54%	
	13:30	13.208	10.436	20.99%	
	14:30	14.922	11.243	24.65%	
	15:30	14.263	10.986	22.98%	
08.7.29	9:30	15.237	10.453	31.40%	91.56
	10:30	18.116	13.983	22.81%	
	11:30	16.587	13.718	17.30%	
	13:30	16.399	13.740	16.21%	
	14:30	14.475	11.923	17.63%	
	15:30	14.392	11.107	22.83%	
08.7.30	9:30	16.755	12.816	23.51%	88.13
	10:30	18.011	14.039	22.05%	
	11:30	16.313	11.420	29.99%	
	13:30	15.911	10.512	33.93%	
	14:30	16.418	10.886	33.69%	

附表 5 FABS 去除 NH₃ 试验数据

试验日期	采样时刻	生物塔		固废塔		生物塔		固废塔		备注
		温度 (°C)	塔内温度 (°C)	进气浓度 (mg/m ³)	出气浓度 (mg/m ³)	出气浓度 (mg/m ³)	出气浓度 (mg/m ³)	去除率 (%)	去除率 (%)	
08.8.19	10:00	33.5	27.5	4.237	0.972	0.234	77.06			
	11:00	34.5	28.1	6.887	5.046	0.749	26.73			
	12:00	35.5	28.8	9.661	7.470	0.616	22.68			9:00 开始
	13:00	36.5	29.0	9.630	8.758	0.954	9.06			通气体
	14:00	37.1	29.2	7.920	8.520	0.865	-7.04			
08.8.20	15:00	38.5	29.8	10.778	8.740	0.750	18.91			
	9:30	33.5	28.5	10.696	7.997	0.405	25.23			
	10:30	35.5	28.8	16.515	12.667	0.679	23.30			
	11:30	36.1	29.0	14.034	13.354	0.481	4.85			
	12:30	37.0	29.1	13.920	13.001	0.728	6.60			
08.8.21	13:30	37.2	29.1	15.561	13.731	0.765	11.76			
	14:30	39.5	29.1	15.228	13.989	0.862	8.14			
	9:30	35.5	28.9	18.307	13.328	0.634	27.20			
	10:30	36.5	28.9	16.007	13.046	0.636	18.50			
	11:30	36.8	29.0	15.248	15.276	0.600	-0.18			
08.8.21	13:30	38.1	29.1	14.845	14.455	0.877	2.63			
	14:30	39.1	29.1	15.682	16.076	0.916	-2.45			
	15:30	37.5	29.6	14.317	13.597	0.902	5.03			

武汉理工大学硕士学位论文

08.8.22	9:30	30.2	26.5	9.815	8.480	1.726	13.60
	10:30	31.2	26.9	13.883	11.999	1.196	13.57
	11:30	30.0	27.0	13.429	11.730	1.049	12.65
	12:30	28.5	26.5	15.220	13.937	0.850	8.43
08.8.23	13:30	27.8	26.1	13.553	12.370	0.856	8.73
	14:30	28.5	25.8	14.831	13.973	0.779	5.79
	9:30	30.2	24.8	17.138	15.447	1.264	9.87
	10:30	31.5	25.5	2.520	5.479	1.149	-54.01
08.8.25	11:30	33.5	26.0	1.367	3.220	1.160	-57.55
	13:00	34.8	26.0	0.854	2.073	1.472	-58.80
	14:00	36.5	26.0	0.917	2.026	1.762	-54.74
	15:00	36.5	26.0	0.627	1.422	1.172	-55.91
08.8.25	9:30	29.5	27.0	0.550	1.438	0.457	-61.75
	10:30	30.8	26.5	4.735	1.231	0.367	74.00
	11:30	31.5	26.8	11.003	5.247	0.411	52.31
	13:00	31.0	26.5	12.564	10.913	0.348	13.14
08.8.25	14:00	30.2	26.3	15.207	12.991	0.409	14.57
	15:00	31.0	26.3	13.509	12.385	0.375	8.32

武汉理工大学硕士学位论文

08.8.27	9:30	30.0	25.5	12.860	10.752	0.356	16.39
	10:30	29.5	26.0	14.223	13.318	0.462	6.36
	11:30	31.5	26.5	16.473	15.212	0.322	7.65
	13:00	32.7	26.8	18.107	14.868	0.278	17.89
	14:00	32.7	27.0	17.318	16.752	0.449	3.27
	15:00	31.5	26.5	14.363	15.248	0.706	-5.80
08.8.28	9:30	27.5	26.0	12.092	9.852	0.432	18.52
	10:30	28.0	26.0	2.187	5.265	0.212	-58.46
	11:30	29.0	26.0	1.476	3.865	0.239	-61.81
	13:00	31.0	26.5	1.089	2.686	0.178	-59.46
	14:00	30.8	26.5	0.816	2.158	0.196	-62.19
	15:00	30.0	26.0	0.889	2.446	0.222	-63.65
08.9.1	9:30	27.5	22.5	0.525	1.155	0.397	-54.55
	10:30	29.0	23.0	9.050	5.043	0.434	44.28
	11:30	29.5	23.2	11.533	9.038	0.426	21.63
	13:30	31.5	23.5	14.596	11.977	0.652	17.94
	14:30	34.0	23.2	13.390	13.003	0.703	2.89
	15:30	32.8	23.2	13.472	11.991	0.476	10.99

08.9.2	9:30	26.2	22.8	12.917	10.485	0.878	18.83
	10:30	28.2	23.3	16.172	14.553	0.663	10.01
	11:30	29.5	23.8	17.153	15.963	0.719	6.94
	13:30	32.2	23.9	15.210	16.859	0.851	-9.78
	14:30	33.0	23.9	16.120	14.566	0.808	9.64
	15:30	33.5	24.0	16.669	17.667	0.900	-5.65
08.9.3	9:30	26.4	22.5	13.051	11.847	1.424	9.23
	10:30	26.5	23.0	1.925	5.187	0.888	-62.89
	11:30	29.0	23.5	1.312	3.439	0.820	-61.85
	12:30	29.5	23.8	0.879	2.495	0.613	-64.77
	13:30	30.2	23.9	0.792	2.163	0.739	-63.38
	14:30	30.2	24.1	0.712	1.824	0.623	-60.96
08.9.7	9:30	28.0	24.0	4.426	2.260	0.389	48.94
	10:30	29.7	25.0	5.490	3.456	0.293	37.05
	11:30	31.0	25.5	5.577	5.095	0.196	8.64
	12:30	33.0	26.0	2.694	4.059	0.341	-33.63
	13:30	33.0	26.8	5.047	3.448	0.296	31.68
	14:30	32.8	26.8	6.570	5.493	0.162	16.39

武汉理工大学硕士学位论文

	9:30	29.5	25.7	7.351	5.957	0.826	18.96
	10:30	30.3	25.9	7.390	7.131	0.561	3.50
08.9.8	11:30	32.5	26.5	6.654	7.255	0.556	-8.28
	13:30	33.5	27.5	6.603	6.648	0.468	-0.68
	14:30	35.5	27.5	6.302	6.392	0.471	-1.41
	15:30	35.5	28.3	5.786	6.121	0.552	-5.47
	9:30	29.5	25.5	5.345	4.457	0.534	16.61
	10:30	30.5	26.0	1.358	3.127	0.459	-56.57
08.9.9	11:30	32.5	26.5	1.031	2.331	0.390	-55.77
	13:00	33.5	27.0	0.819	1.682	0.643	-51.31
	14:00	34.0	27.5	0.635	1.370	0.297	-53.65
	15:00	35.0	27.7	0.533	1.275	0.389	-58.20
	9:30	31.0	26.3	0.468	1.129	0.357	-58.55
	10:30	32.1	26.9	2.893	1.316	0.260	54.51
08.9.10	11:30	33.5	27.5	4.291	2.231	0.648	48.01
	13:00	35.0	28.0	5.615	3.598	0.307	35.92
	14:00	29.0	27.5	6.329	4.733	0.629	25.22
	15:00	28.5	26.6	6.566	5.655	0.229	13.87

08.9.12	9:30	26.5	21.8	6.707	4.264	0.501	36.42
	10:30	28.5	22.3	2.770	4.650	0.323	-40.43
	11:30	29.5	22.5	1.136	2.419	0.342	-53.04
	13:00	30.5	22.2	0.811	1.586	0.597	-48.87
	14:00	31.3	22.2	0.585	1.215	0.482	-51.85
	15:00	34.0	22.2	0.554	1.090	0.599	-49.17

10:20 关
闭气体

附录

硕士在读期间发表的论文：

[1]姜应和，张超，田中凯.温度对生物滤塔处理 H_2S 的影响研究.中国给水排水，2009，25(13)：57-60.