

# 含硫恶臭气体处理方法的研究进展

马兴冠, 马 莹

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

**摘 要:** 含硫恶臭气体因其嗅觉阈值低、涉及的行业广泛、毒性大而备受关注。主要的代表物为硫化氢、二硫化碳、硫醇、硫醚等。介绍了含硫恶臭气体的常规处理方法, 如物理法, 燃烧法、吸收法、吸附法等化学方法, 还有近年来发展较快的光催化氧化技术、等离子体技术、生物脱臭技术、无极紫外辐射技术等新兴处理技术。对各种处理方法和技术的未来发展趋势进行了展望。

**关 键 词:** 含硫恶臭气体; 处理方法; 新技术

**中图分类号:** X 512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0935 (2011) 03-0249-04

近年来, 随着科技的进步, 社会的经济发展及人们生活水平的提高, 对周边环境舒适性的要求也相应提高, 而恶臭气体由于其嗅觉阈值较低, 引起了人们的注意, 被列入七种典型环境公害之一<sup>[1]</sup>(大气污染、水质污染、土壤污染、噪声、土地下沉、振动、恶臭)。我国对于它的治理起步较晚, 但是由于恶臭气体在工业高速发展的今天已严重影响了人民的生活质量和身体健康, 治理恶臭气体已被列入城市发展规划中, 与水污染、大气污染同等重要、亟待解决。

## 1 含硫恶臭气体的来源及危害

一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快及损害生活质量的气体物质都可称为恶臭气体, 其中的含硫恶臭气体因其嗅觉阈值低、涉及的行业广泛、毒性大而备受关注。含硫恶臭气体的种类很多, 主要的代表物为硫化氢、二硫化碳、硫醇、硫醚等。

### 1.1 含硫恶臭气体的来源

含硫恶臭气体的主要来源是工业生产, 主要产生于石油精制厂、焦化厂、造纸厂、农药厂、食品加工厂等排出的工厂废气和粘胶纤维、石蜡、四氯化碳、硫化染料等工业品的制造过程中<sup>[2-3]</sup>; 同时污水处理厂、垃圾填埋厂的有机物腐败过程也有硫化物产生。

### 1.2 含硫恶臭气体的危害

含硫恶臭气体给人以不适的感觉, 使人心情不愉快而且对于人体的多种生理系统产生明显的生

理效应进而影响身体健康, 较高浓度的恶臭气体还可以使接触者呼吸困难发生肺水肿甚至死亡:

(1) 危害循环系统: 硫化氢是一种很强烈的神经毒物, 其毒性与氰酸气体相当, 硫化氢气体从呼吸道侵入人体阻碍氧的输送, 造成体内缺氧, 破坏循环系统的正常运行。

(2) 危害神经系统: 长期接触低浓度恶臭气体的毒害, 可导致人体慢性中毒,  $\text{CS}_2$  是多亲和性毒物, 粘胶纤维、玻璃纸厂的工人受二硫化碳的长期毒害会导致其神经系统受损, 出现头晕、头痛、失眠甚至肢体麻木等现象<sup>[4-5]</sup>; 长期接触低浓度硫化氢, 则会引起神经衰弱综合症和植物神经功能紊乱等疾病。

(3) 危害消化系统: 经常接触含硫恶臭气体(如硫化氢的臭鸡蛋味) 会使人食欲不振、恶心, 严重的甚至厌食造成消化系统的退化。

(4) 危害人体裸露器官: 含硫恶臭气体还会对眼睛、皮肤等裸露的器官造成伤害, 接触高浓度硫化氢气体会使眼结膜发生水肿和角膜溃疡<sup>[6]</sup>。

此外, 含硫恶臭气体不仅对人体自身产生毒害作用, 在人类生存和经济发展中还存在众多其它的危害: 硫化氢是一种酸性气体, 有很强的还原性, 可与金属反应而腐蚀金属物质<sup>[7]</sup>(如烧毁设备及计量仪表); 硫化氢还会对石油天然气设备及钢材产生较强的破坏力, 主要有 4 种腐蚀方式, 氢鼓泡(HB)、氢致开裂(HIC)、硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)、由应力引起的氢致开裂(SOHIC)等<sup>[8]</sup>; 二硫化碳是一

收稿日期: 2010-12-17

作者简介: 马兴冠(1972-), 男, 副教授, 博士, 辽宁大连人, 研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: symxg@163.com。

种极易挥发的液体,其在常温下即可迅速挥发到空气中并且与之混合后可燃烧,因此发生的爆炸事件偶有发生,危害人们的生命财产安全,必须妥善保存或处理二硫化碳废气<sup>[9]</sup>;二硫化碳在大气化学物理过程中可以转化成高价态的 COS 和 SO<sub>2</sub>,进而形成硫酸或硫酸盐气溶胶<sup>[10]</sup>,同时 COS 对太阳辐射以及平流层的臭氧损耗也具有重要影响<sup>[11]</sup>。

## 2 含硫恶臭气体的处理技术

目前常用的处理含硫恶臭气体的技术方法主要分为物理法和化学法。

### 2.1 物理法

物理法处理恶臭气体中最为常见的方法是掩蔽法和稀释扩散法。

掩蔽法通常是采用更加强烈的芳香气味或者其他另人愉快的气味与臭气掺合,以掩蔽臭气或者改变臭气的性质,达到缓和气味的效果,使气味变得令人接受,如空气清新剂的使用<sup>[12]</sup>。

稀释扩散法是将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。

### 2.2 化学法

传统的化学方法处理恶臭气体主要分为燃烧法、吸收法、吸附法等。

#### 2.2.1 燃烧法

现阶段处理含硫恶臭物质主要使用的燃烧法有直接燃烧法和催化燃烧法。将恶臭气体直接点燃通过燃烧的方法使其降解或者在催化剂的作用下加热进行催化燃烧降解污染物以达到脱硫除臭的目的。此法适用于有机含硫恶臭气体,利用有机含硫恶臭物质的可燃性,主要在排出的恶臭气体浓度高、气量小、气体温度高的情况下使用<sup>[13]</sup>。

#### 2.2.2 吸附法

吸附法就是指利用吸附剂吸附的方法来达到除去臭气的目的。目前国内外学者主要采用的吸附剂为活性炭:宋庆锋<sup>[7]</sup>等人利用活性炭纤维吸附去除硫化氢气体有很好的去除效果;曾华星<sup>[14]</sup>和王亚宁<sup>[15]</sup>分别利用活性炭和树脂作为吸附剂处理二硫化碳气体并达到了很好的效果。此法适合净化低浓度的含硫恶臭气体。

#### 2.2.3 吸收法

吸收法顾名思义,就是将含硫恶臭气体通入水

溶液中使其溶解以达到消除恶臭气体的目的。根据水溶液的性质不同,可分为水吸收法、酸吸收法、碱吸收法等。本法主要是根据不同含硫恶臭气体的自身性质来区分用哪种方法。例如硫化氢是酸性气体,可以用碱溶液作为吸收剂进行吸收去除,也因此该方法存在废水的二次污染问题,可联合其它方法配合使用。

## 3 新兴含硫恶臭气体处理方法与技术

物理法和传统化学法处理含硫恶臭气体存在其本身的局限性:物理法是一种治标不治本的方法,旨在缓和或分散恶臭气体达不到根除的目的;传统的化学法存在条件局限性,并且会引入其他化学物质造成二次污染,达不到彻底清除污染物的效果。

当前,国内外学者大都致力于开发出新型有效的处理方法的研究。

### 3.1 光催化氧化技术

化学氧化法是工业治理恶臭气体最常见也是最有效的技术之一。其中的高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOP)是目前发展较快的处理含硫恶臭气体的研究方法之一。光催化氧化即是属于此研究范畴。

光催化氧化<sup>[16-17]</sup>是利用半导体催化剂(例如 TiO<sub>2</sub>)在紫外光的辐射下产生价带空穴。光生空穴有很强的得电子能力,能使不吸光的物质也被氧化,空穴可以直接或间接氧化有机物甚至使两者同时进行。间接氧化时,光生空穴与催化剂表面吸附的 H<sub>2</sub>O 或 OH 离子反应生成氧化能力极强的羟基自由基·OH。污染物在强氧化剂的作用下最终被氧化成为 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等小分子无害物质。

### 3.2 等离子体技术

近年来等离子体技术处理恶臭气体也日益受到大家的关注和重视。等离子体氧化也是高级氧化技术的一种。侯健<sup>[18]</sup>等用介质阻挡放电(DBD)低温等离子体技术降解 H<sub>2</sub>S 和 CS<sub>2</sub> 得到了很好的处理效果。等离子体处理含硫恶臭气体有高效率、低能耗、使用范围广、处理量大、操作简单等优点,可在今后很长的时间里得到广泛的使用。

### 3.3 生物脱臭技术

生物脱臭技术是一项具有广泛应用前景的技术。其机理是:臭气物质首先溶解于水中,使其作

为营养物质被微生物吸收、分解、利用,从而达到除去目标污染物的目的,这也是应用自然界中微生物能够在代谢过程中分解其所需物质这一原理开发的大气污染控制新技术<sup>[19]</sup>。

生物过滤法是目前应用最广泛的生物处理方法,即微生物附着生长于固体介质(填料)上,具有一定湿度的废气在通过由介质构成的固定床层(填料层)时被吸附、吸收,最终被微生物降解,较典型的有生物滤池和生物滴滤池两种形式。另外还有应用较少的膜生物反应器和厌氧生物过滤技术。生物过滤法有投资少、能耗低、效率高等优点,而且在室温下即可运行,副产物无害<sup>[20]</sup>。经姜安玺<sup>[21]</sup>等人的实验验证,曝气生物滤池可以较为高效的去除硫化氢气体且不存在酸的积累,因此应用中小型污水处理厂现有的曝气生物滤池进行臭气治理完全可行。

### 3.4 无极紫外辐射技术

无极紫外辐射技术是近年来逐渐兴起的降解污染物的方法之一,之前主要在水相污染物的去除上<sup>[22-25]</sup>。无极紫外辐射技术的原理在于,利用微波发生器发出的微波辐射激发无极灯内的填充物质产生紫外光,污染物分子在光照下分解以此达到降解污染物的目的。夏兰艳<sup>[26]</sup>等将其应用在气相污染物的处理上,并且有效的降解了硫化氢和二硫化碳等含硫恶臭气体。

## 4 结论与期望

(1) 现有的成熟的处理含硫恶臭气体的方法存在很多方面的不足,需要进一步改进,提高降解效率,如活性炭吸附法就要提高吸附剂的利用效率,增加活性炭反复使用的次数。

(2) 新兴的处理技术很多还处于实验室研究阶段,应加快研究速度,尽快研制出成熟的理论基础以用到实际中去,如无极紫外辐射这种新兴的处理技术,不需要加入其他化学试剂,大大降低了产生二次污染的几率,今后可以推广到工业生产中广泛使用。

(3) 结合现有技术,开发出具有创新意义的新处理技术,弥补现有的处理方法技术上的缺陷,研制出高效率、低能耗、无二次污染的新方法。

(4) 现有的处理技术在工艺上可以联合使用,取长补短,达到令人满意的降解效果。

### 参考文献:

- [1] 徐华成,徐晓军,翁娜娜,等.恶臭气体的净化处理方法[J].山东轻工业学院学报,2007,21(2):87-94.
- [2] 金谷大.化纤行业废气的污染及治理[J].环境保护,1994,15(10):19-21.
- [3] 贝晓萍,潘理黎,郑飞燕.玻璃纸生产废气中的  $\text{CS}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的治理[J].化工环保,2006,26(6):480-482.
- [4] 李晶玉,杨颖,王红艳,等.51 例低浓度二硫化碳中毒神经传导速度与皮肤交感反射监测分析[J].当代医学,2010,16(2):53-54.
- [5] 马纪英,张威文,季佳佳.二硫化碳对雄性大鼠性激素的影响及维生素 E 的拮抗作用[J].毒理学杂志,2010,24(2):135-137.
- [6] 姜怡娇,宁平.硫化氢废气净化进展[J].云南环境科学,2002,21(3):40-44.
- [7] 宋庆锋,张永春,刘军.活性炭纤维吸附脱除硫化氢研究进展[J].广州化学,2007,32(4):72-76.
- [8] 罗媛媛,袁宗明,刘志成.硫化氢腐蚀数据库的建立[J].炼油与化工,2007,18(2):1-3.
- [9] 腊军志.二硫化碳泄漏处理及火灾扑救中相关问题探讨[J].辽宁科技学院学报,2009,11(3):25-27.
- [10] 王晓,吴洪波,陈建民.常压和真空下  $\text{CS}_2$  的光氧化反应[J].环境科学,2005,26(2):45-49.
- [11] 张建良,潘循哲,张仁熙,等.对流层  $\text{CS}_2$  光氧化研究[J].环境化学,2003,22(1):26-31.
- [12] 邹凯旋,张勇强.恶臭污染现状与处理技术[J].现代农业科技,2007,11:203-205.
- [13] 陶大钧,朱本兴,袁姻英.含硫恶臭物质的鉴别和净化技术[J].江苏环境科技,1994,4:18-22.
- [14] 曾华星.南昌大学活性炭吸附法降解  $\text{CS}_2$ [D].江西:南昌大学,2006.
- [15] 王亚宁,熊春华,王槐三.树脂吸附法去除水及空气中的  $\text{CS}_2$ [J].化工环保,2006,26(3):174-177.
- [16] 洪伟,古国榜,吴志伟.光催化氧化法治理恶臭污染的工程应用[J].环境工程,2002,20(6):40-42.
- [17] A.S. Stasinakis. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for Wastewater treatment - a mini review[J]. Global NEST Journal, 2008, 10(3): 376-385.
- [18] 侯健,郑光云,蒋洁敏,等.低温等离子体处理工业废气中的硫化氢和二硫化碳[J].化学世界,2000,增刊:70-71.
- [19] 姜安玺,王晓辉,杨义飞,等.生物处理硫系恶臭气体的现状及展望[J].哈尔滨建筑大学学报,2001,34(1):45-48.
- [20] 姜安玺,赵玉鑫,徐桂芹.生物过滤法去除  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  技术探讨[J].黑龙江大学自然科学学报,2003,20(1):92-95.
- [21] 姜安玺,李芬,阎波,等.曝气生物滤池处理恶臭气体的试验[J].城市环境与城市生态,2005,18(2):11-14.
- [22] Henry Bergmann, Tatiana Iourtchouk, Kristin Schops, et al. New UV irradiation and direct electrolysis-promising methods for water disinfection[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85:111-117.
- [23] Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka. Environmental remediation by an integrated Microwave/UV-illumination method. 1. Microwave-assisted degradation of Rhodamine-B dye in aqueous tio 2 dispersions[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 35:1357-1366.

(下转第 256 页)

- sugar-containing monomers and linear polymers [J]. Bioehchnol. Bioeng. 2000, 70 (2): 208-216.
- [21] Polat T, Bazin H G, Linhardt R J. Enzyme catalyzed regioselective synthesis of sucrose fatty acid ester surfactants [J]. J. Carbohydr. Chem. 1997, 16 (9): 1319-1325.
- [22] Raku T, kitagawa M, Shimakawa H, et al. Enzymatic synthesis of hydrophilic undecylenic acid sugar esters and their biodegradability [J]. Biotechnol. Lett. 2003, 25 (2): 161-166.
- [23] Rich J, Bedell B A, Dordick. Controlling enzyme-catalyzed regioselectivity in sugar ester synthesis [J]. J. Biotechnol. Bioeng. 1995, 45:426-434.
- [24] Pedersen N R, Wimmer R, Emmersen J, et al. Effect of fatty acid chain length on initial reaction rates and regioselectivity of lipase-catalysed esterification of disaccharides [J]. Carbohydr. Res. 2002, 337 (13):1179-1184.
- [25] Wang X, Wu Q, Wang N, et al. Chemo-enzymatic synthesis of disaccharide-branched copolymers with high molecular weight [J]. Carbohydr. Polym. 2005, 60: 357-362.
- [26] Pedersen N R, wimmer R, Matthiesen R, et al. Synthesis of sucrose laurate using a new alkaline protease [J].Tetrahedron: Asymmetry. 2003, 14 :667-673.
- [27] Ulijn R V, Erbeldinger M, Halling P J. Comparison of methods for thermolysin-catalyzed peptide synthesis including a novel more active catalyst [J]. Biotechnol. Bioeng. 2000, 69(6): 633-638.
- [28] Pedersen N R, Halling P J, Pedersen L H, et al. Efficient transesterification of sucrose catalysed by the metalloprotease thermolysin in dimethylsulfoxide [J]. FEBS Lett. 2002, 519: 181-184.
- [29] Ferreira L, Ramos M A, Gil M H, et al. Exquisite regioselectivity and increased transesterification activity of an immobilized *Bacillus subtilis* protease [J]. Biotechnol. Prog. 2002, 18 (5): 985-993.
- [30] Ritthitham S, Wimmer R, Stensballe A, et al. J. Selectivity and stability of alkaline protease AL-89 in hydrophilic solvents [J]. Mol. Catal. B: Enzym. 2009, 59: 266-273.
- [31] Dordick S. Enzyme catalysis in organic solutions containing water . U.S. Patent. 1990.
- [32] Porier P, Bouchu A, Descotes G, et al. Lipase-catalysed selective synthesis of sucrose mixed diesters [J]. Synthesis-Stuttgart. 2001(3): 458-462.
- [33] Park H G, Chang H N. Enzymatic regioselective synthesis of sucrose acrylate esters [J]. Biotechnol. Lett. 2000, 22 (1): 39-42.

## Research Process in Enzymatic Synthesis of Sucrose Ester

MAO Pu, XIAO Yong-mei, LI Jun-hua, YUAN Jin-wei, QU Ling-bo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Henan Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Sucrose ester is an important food additive that is synthesized from sucrose and fatty acid derivative. As compared with conventional chemical catalysis, enzyme catalysis can be performed under milder and simpler process conditions, and it has higher selectivity. In this paper, research process in enzymatic synthesis of sucrose ester was summarized.

**Key words:** Sucrose ester; Enzyme; Research process; Selectivity

(上接第 251 页)

- [24] Na Ta, Jun Hong, Tingfeng Liu, et al. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Matererial, 2006, 138:187-194.
- [25] Satoshi Horikoshi, Akihiro Tsuchida, Hideki Sakai, et al. Microwave discharge electrodeless lamps. Part IV Novel self-ignition system incorporating metallic microwave condensing cones to activate MDELs in photochemical reactions[J]. Photochemical Photobiological Sciences, 2009, 8:1618-1625.
- [26] 夏兰艳, 顾丁红, 董文博.无极紫外灯及其在环境污染治理中的应用[J].四川环境, 2007, 26(4):107-112.

## Research Progress in Treatment Methods of Sulfur-containing Odor Gas

MA Xing-guan, MA Ying

(College of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

**Abstract:** Sulfur-containing odor gas has been paid close attention because of its low threshold of smell and toxicity. The main representative includes hydrogen sulfide, carbon disulfide, mercaptan, thioether and so on. In this paper, routine treatment methods of sulfur-containing odor gas were introduced in details, including physical methods and chemical methods. Some new treatment methods were also discussed, such as photocatalytic oxidation, plasma technology, biological deodorization and electrodeless ultraviolet technology. At last, developing tendency of all treatment methods was put forward.

**Key words:** Sulfur-containing odor gas; Treatment methods; New technology