

刘永涛, 杨伟, 李鹏举, 等. 冶矿废水处理活性炭除油塔中硫化氢超标原因及控制技术[J]. 净水技术, 2026, 45(9): 138-146.

Liu Y T, Yang W, Li P J, et al. Causes and control technology of hydrogen sulfide exceeding standards in activated carbon deoiling towers for mining and metallurgical wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(9): 138-146.

冶矿废水处理活性炭除油塔中硫化氢超标原因及控制技术

刘永涛¹, 杨伟¹, 李鹏举¹, 薛玉东¹, 李世俊², 霍艳彬¹, 霍玉宝¹, 孙 祯³, 文 刚^{3,*}

(1. 中核沽源铀业有限责任公司, 河北张家口 076561; 2. 中核南方新材料有限公司, 江西赣州 341306; 3. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

摘 要 【目的】为解决实际冶矿废水处理中活性炭除油塔内硫化氢(H_2S)持续生成导致的生产安全与腐蚀问题, 本文系统分析 H_2S 形成原因及主要影响因素, 构建多路径抑制、消杀等协同控制技术, 实现源头抑制与高效去除。【方法】通过水质监测与水工艺调查, 研究复杂环境下 H_2S 的生成机制。设置空气曝气、臭氧氧化、过氧化氢投加及臭氧-曝气协同等多组试验, 综合评估了不同控制方式对 H_2S 和硫酸盐还原菌(SRB)的影响。【结果】以脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*)为代表的 SRB 在低氧环境下以有机碳(油分)为电子供体还原 SO_4^{2-} 生成 H_2S , 该过程是系统内 H_2S 形成的主导途径。臭氧与过氧化氢可快速氧化 H_2S , 并杀灭 SRB; 曝气提高溶解氧含量、抑制厌氧代谢, 减少 H_2S 生成。综合比较显示, 臭氧-曝气组合工艺在去除率、稳定性和经济性方面表现最佳, H_2S 去除率达 100%, SRB 灭活率超过 99%, 体系溶解氧质量浓度稳定维持在 4~5 mg/L。【结论】高营养源、高温、低氧环境及 SRB 大量存在是 H_2S 生成的关键条件。曝气抑制-臭氧消杀联合工艺通过溶解氧调节和高级氧化的协同机制, 可显著提高体系氧化还原电位, 抑制 SRB 代谢, 实现 H_2S 的源头控制与长期稳定治理。本文为冶矿废水处理与安全防护提供了理论依据与技术支持。

关键词 活性炭除油塔; 硫化氢; 硫酸盐还原菌; 曝气抑制; 臭氧消毒

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)09-0138-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.09.015

Causes and Control Technology of Hydrogen Sulfide Exceeding Standards in Activated Carbon Deoiling Towers for Mining and Metallurgical Wastewater Treatment

Liu Yongtao¹, Yang Wei¹, Li Pengju¹, Xue Yudong¹, Li Shijun², Huo Yanbin¹, Huo Yubao¹, Sun Zhen³, Wen Gang^{3,*}

(1. CNNC Guyuan Uranium Industry Co., Ltd., Zhangjiakou 076561, China;

2. CNNC Southern New Materials Co., Ltd., Ganzhou 341306, China;

3. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract [Objective] To address production safety hazards and corrosion caused by the continuous generation of hydrogen sulfide (H_2S) in activated carbon adsorption oil removal tower during metallurgical-mining wastewater treatment, this paper systematically analyzes the causes and key influencing factors of H_2S formation, and develops a synergistic control strategy integrating multi-pathway inhibition and disinfection/oxidation to achieve source suppression and efficient removal. [Methods] Water quality monitoring and process investigations were conducted to elucidate the H_2S generation mechanism under complex field conditions. A series of tests, including air aeration, ozone oxidation, hydrogen peroxide dosing, and an integrated ozone-aeration process, were set up to comprehensively evaluate the effects of different control modes on H_2S and sulfate-reducing bacteria (SRB). [Results] SRB, represented by *Desulfovibrio*, reduced SO_4^{2-} to H_2S using organic carbon as an electron donor under low-oxygen conditions, which constituted the dominant pathway for H_2S formation in the system. Both ozone and hydrogen peroxide rapidly oxidized H_2S and inactivated SRB, while aeration increased dissolved oxygen and suppressed anaerobic metabolism, thereby reducing H_2S production.

[收稿日期] 2025-12-12

[基金项目] 陕西省重点科技创新团队项目(2023-CX-TD-32)

[作者简介] 刘永涛(1983—), 男, 本科, 研究方向为铀钼共生矿产资源水冶工艺, E-mail: liuyongtao174330@163.com。

[通信作者] 文刚(1983—), 男, 教授, 研究方向为水污染控制, E-mail: hitwengang@163.com。

Comparative analysis showed that the combined ozone-aeration process delivered the best overall performance in removal efficiency, operational stability, and cost-effectiveness, achieving 100% H_2S removal, over 99% SRB inactivation, and maintaining dissolved oxygen at 4–5 mg/L. [**Conclusion**] High nutrient availability, elevated temperature, low dissolved oxygen, and the abundance of SRB are the key conditions promoting H_2S formation. The combined aeration inhibition-ozone disinfection process markedly increases system redox potential through the synergy of dissolved oxygen regulation and advanced oxidation, thereby suppressing SRB metabolism and enabling source control and long-term stable mitigation of H_2S . This paper provides theoretical support and technical guidance for treatment and safety risk control of metallurgical and mining wastewater.

Keywords activated carbon deoiling tower; hydrogen sulfide; sulfate-reducing bacteria(SRB); aeration inhibition; ozone disinfection

硫化氢(H_2S)是工业废水处理和污水处理系统中常见的恶臭污染物之一,具有毒性强、腐蚀性高和易挥发的特点^[1-3]。在密闭或半封闭的吸附、沉降及调节环节中, H_2S 积聚不仅会造成严重的臭气扰民问题,还会腐蚀金属构件、降低设备寿命,并对操作人员安全构成威胁。当空气中 H_2S 质量浓度超过 10 mg/m³ 即会引发明显异味,超过 100 mg/m³ 则可能造成人体急性中毒^[4]。因此,在工业废水处理及回用系统中实现 H_2S 的有效控制具有重要的环境与工程意义。

H_2S 的形成主要源于微生物厌氧代谢作用,尤其是硫酸盐还原菌(SRB)以有机物或氢气为电子供体,将硫酸根离子(SO_4^{2-})还原为 H_2S 的生化过程^[5-6]。研究^[7]表明,SRB 广泛存在于含油、含硫和有机负荷较高的水体中,在高温、低氧及还原性环境下繁殖迅速,是导致系统内 H_2S 持续生成的主要微生物群落。除微生物代谢外,部分化学还原反应(如 Fe^{2+} 、 S^{2-} 交换反应)也可促进 H_2S 的释放,但其贡献相对较小。在多数工业废水处理中,活性炭除油塔由于比表面积大、孔隙丰富、局部溶解氧含量低,容易形成厌氧微环境,从而为 SRB 提供适宜的生存条件。当体系中存在较高含量的有机碳源与硫酸盐时,SRB 通过与反硝化类似的电子转移过程不断将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ,使塔体或反应器内 H_2S 含量逐渐升高,产生恶臭并导致材料腐蚀^[8]。尤其在高温(30~40℃)和高油环境下,该反应速率显著加快,形成局部厌氧、高硫酸盐和富营养的复杂环境,成为 H_2S 生成的典型特征条件。

针对 H_2S 污染问题,国内外学者提出了多种控制策略,主要包括化学氧化、生物脱硫和物理吸附等方法。其中,化学氧化法因反应快速、适应性强而应用最广泛。臭氧(O_3)和过氧化氢(H_2O_2)可将 H_2S 氧化为元素 S 或硫酸盐,同时具有杀灭 SRB 的作

用^[9-11];而曝气增氧可提高体系氧化还原电位(ORP),抑制 SRB 厌氧代谢,是改善体系微生态的常用手段^[12]。然而,单一方法往往受限于反应速率、氧化剂稳定性或能耗等因素,难以实现长期稳定治理。因此,开发低能耗、可持续的复合控制工艺成为 H_2S 治理研究的重要方向。而曝气- O_3 协同技术因其在臭气控制与微生物抑制方面表现出显著的协同效应而受到关注。 O_3 作为强氧化剂,可直接氧化 H_2S ,同时产生的活性氧自由基可直接破坏 SRB 结构,分解细胞膜中的不饱和脂肪酸,破坏膜的通透性和平衡,使胞内电解质泄漏,导致细胞失活或死亡。而曝气则通过强化气液传质与供氧过程改善体系 ORP,两者的耦合作用可实现“生物抑制-化学氧化”的双重效应,有望在 H_2S 控制中发挥更高效能。

基于上述背景,本文以典型高硫酸盐、高油、低氧的实际冶矿废水体系为研究对象,系统分析 H_2S 形成原因及关键影响因素,开展空气曝气、 O_3 、 H_2O_2 和曝气+ O_3 协同等多路径对比试验,评估不同工艺对 H_2S 的控制效果及处理成本经济性。通过水质指标监测与微生物群落分析,揭示复合工艺的作用机制与微生态演替规律,为高硫、高温水体中 H_2S 的源头控制与工程治理提供理论依据与技术参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置与水样来源

实际活性炭除油塔的结构如图 1 所示,试验等比例缩小设计的除油塔为圆柱形,柱体高度为 70 cm,直径为 30 cm。柱内分层填充实际生产用活性炭(3~4 kg)及 2 种粒径的石英砂(中等粒径和大颗粒),形成多层结构。塔底部安装微纳米曝气盘及 O_3 曝气头,用于气体曝气与强化氧化。在距离塔底部 20 cm 处设有出水口,用于采集处理过程中不同阶段的水样。塔顶部设有气体收集袋,同时配备 O_3 曝气管、空气曝气管及 O_3 尾气排放管,以便实现 O_3



图1 活性炭除油塔试验装置

Fig. 1 Experimental Device for Activated Carbon Deoiling Tower

的供给与尾气的安全排放。为调节系统温度,在石英砂层中预埋恒温加热装置,并配备温度控制器,以实现除油塔运行温度的精准控制。

1.2 试验设计

通过现场冶金废水水质检测、污水水质检测和水处理工艺调查,探究分析活性炭除油塔中 H_2S 的产生原因与机制,并以实际冶金废水和吸附饱和的椰壳活性炭为主体,通过小试试验采取抑制或消杀措施进行 H_2S 控制。本文设计了3种水处理试验方案。(1)空气曝气处理:在进气量为 3.0 L/min 条件下,分别在20、40、60、90、120 min时取样,测定溶解氧、温度、 H_2S 、氨氮和 SO_4^{2-} 等指标;(2) O_3 曝气处理:设置进气 O_3 质量浓度为 2.28 mg/L ,气体流量为 1.5 L/min ,分别在5、10、20、30、40、50、60、90 min时取样,测定溶解氧、温度、 H_2S 、剩余 O_3 质量浓度、氨氮、硫酸盐、亚硝酸盐氮等指标;(3) H_2O_2 处理:采用1%质量分数的 H_2O_2 溶液,以 1.67 mL/min 速率喷洒,循环反应60 min,分别在5、10、20、30、40、60 min时取样,检测溶解氧、水温、 H_2S 、氨氮、硫酸盐、亚硝酸盐氮等指标。试验塔有效处理水量约30 L,总投加1% (质量分数) H_2O_2 溶液约100 mL,相当于 3.3 L/m^3 (按1%溶液计);若按30%商品 H_2O_2 折算,投加量约为 0.11 L/m^3 (即 110 mL/m^3)。

1.3 检测方法

溶解氧采用溶解氧仪测定; H_2S 采用便携多功能气体检测仪测定;亚硝酸盐氮采用紫外分光光度

法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,在波长 420 nm 下测定;硫酸盐采用铬酸钡光度法在 420 nm 下测定; O_3 采用碘量法和靛蓝法测定。

2 结果与讨论

2.1 H_2S 形成原因分析

结合水处理工艺调查及现场数据检测,在金属提炼和产品转化过程中需用 $40 \sim 50 \text{ g/L}$ 的硫酸进行酸洗,然后经过有机相萃取再沉淀得到。这个过程中产生的冶金废水存在大量有机物和 SO_4^{2-} ,然后在中和废水过程中投加了大量电石渣,电石渣与酸性废水混合发生放热反应。中和后的偏碱性废水经过两级压滤进入活性炭系统去除油分和其他污染物,最终实现废水循环使用。但在活性炭系统去除污染物过程中, H_2S 大量产生,总结发现, H_2S 的生成是多因素耦合作用的结果,主要受污水处理尾水微生物引入、溶解氧含量低、温度高、有机负荷高、 SO_4^{2-} 含量高及活性炭系统微生物易附着和富集的共同影响^[13-16]。高通量测序结果(图2)显示,在门水平上,活性炭除油塔中的微生物群落以芽孢杆菌门(Bacillota)和变形菌门(Pseudomonadota)为主,同时富含厌氧SRB门类的热脱硫杆菌门(Thermodesulfobacteriota),其中Bacillota占据主导地位,平均相对丰度约为61.53%,其次是Pseudomonadota(26.62%)和Thermodesulfobacteriota(8.68%),这3类菌群共同构成了主要的细菌群落。在属水平上发现,微生物群落高度集中于典型SRB

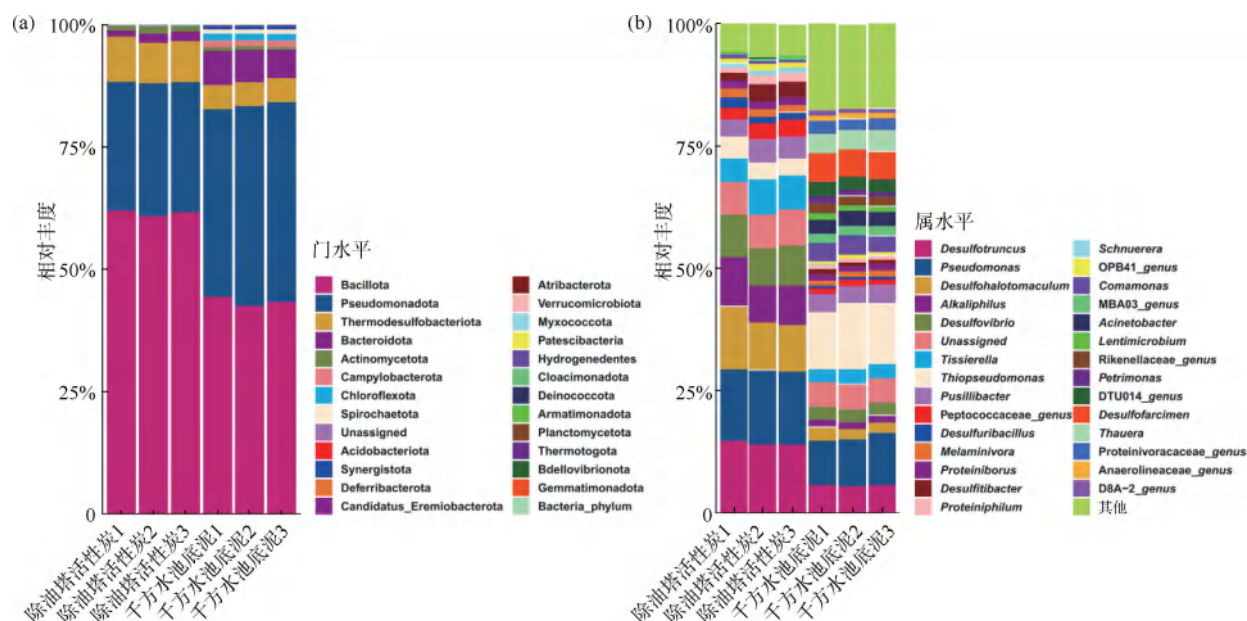


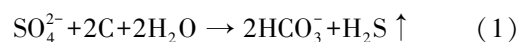
图 2 微生物群落组成分析

Fig. 2 Analysis of Microbial Community Composition

属,其中脱硫棒菌属(*Desulfotruncus*)、嗜盐脱硫芽孢杆菌属(*Desulfotomaculum*)和脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*)三大属的总丰度超过30%^[17-18]。这类SRB依赖于无氧条件,以硫酸盐为终端电子受体,将其还原为 H_2S ,并以短链脂肪酸、有机酸等为底物进行厌氧呼吸代谢^[19]。这些微生物代谢活动受益于系统的密闭性和原水有机物含量高,为SRB的持续富集提供了稳定的生态支持。此外,协同异养发酵菌[如嗜碱菌属(*Alkaliphilus*)、泰氏菌属(*Tissierella*)]为SRB代谢提供中间碳源,进一步促进了 H_2S 的累积生成,整个系统表现为典型的高效厌氧硫还原结构。同时发现,活性炭系统的出水携带了大量微生物并在1 000 m³储水池底泥中积累。微生物群落结构分析结果表明,储水池中的微生物群落特征与活性炭系统总体相似,门水平变化不明显,而属水平变化显著[如硫假单胞菌属(*Thiopseudomonas*)、陶厄氏菌属(*Thauera*)等微生物],说明环境导致了微生物群落的更替,使生态位略微变化,这也为未来对千立方米水池采取必要的微生物消杀提供了重要依据。

结合水处理工艺调查发现,压滤出水经管道输送后溶解氧质量浓度显著降低,由一级压滤出水的1.0~2.5 mg/L逐渐降至尾液池的0.5~1.0 mg/L,进入活性炭除油塔后进一步降低至0.5 mg/L以下,

体系呈明显缺氧或近厌氧状态,且工艺水温度长期维持在35~45℃,pH为7.8~8.3,形成适合SRB繁殖的中高温弱碱环境^[20]。工艺水中硫酸盐质量浓度高达8~31 g/L,为SRB提供了充足的电子受体,而含油量为20~50 mg/L、化学需氧量(COD)质量浓度>5 000 mg/L,总氮(TN)质量浓度>1 706.1 mg/L、总磷(TP)质量浓度>150 mg/L则为其提供了丰富的有机电子供体与碳源。活性炭吸附层孔隙发达、比表面积大,易形成传质受限的局部厌氧微环境,SRB在其中富集定殖并形成生物膜,从而维持持续的硫酸盐还原过程^[21]。其主要代谢途径如式(1)。在此过程中,SRB将硫酸盐还原为硫化物(S^{2-}),并与水中 H^+ 结合生成 H_2S 气体,当运行到中后期时,塔内气相中 H_2S 质量浓度可达50~100 mg/L。



2.2 空气曝气对SRB和 H_2S 的抑制

在单独空气曝气条件下,体系初始溶解氧质量浓度为0.46 mg/L,温度维持在30~32℃,pH为8.90,氨氮质量浓度为1 020.34 mg/L, SO_4^{2-} 质量浓度为8.35 g/L,亚硝酸盐氮质量浓度为0.18 mg/L, H_2S 质量浓度为34.49 mg/L,气体流量设定为3.0 L/min。试验过程中未投加其他药剂,也未更换水样与活性炭,以单纯考察曝气对体系氧化还原环境

及 H_2S 的控制作用。溶解氧、 H_2S 、氨氮和亚硝酸盐氮随时间的变化如图 3 所示。

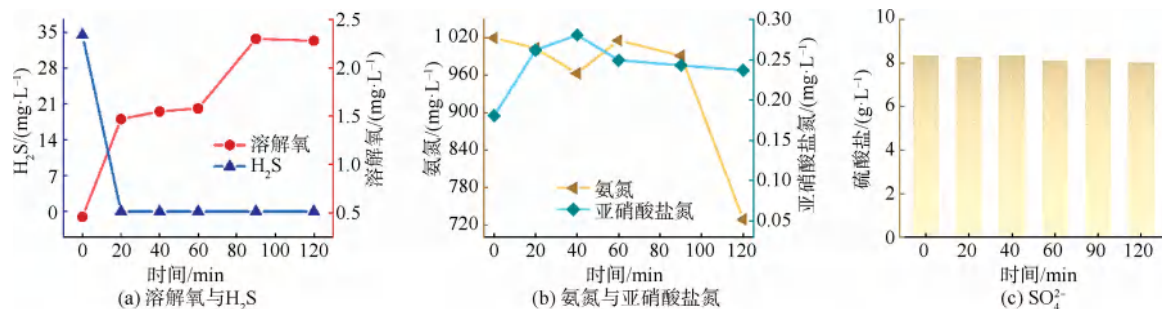


图 3 单独空气曝气条件下各水质指标随时间的变化

Fig. 3 Variation of Water Quality Indices under Air Aeration Alone with Time

初始溶解氧含量较低,可能与进水中还原性组分在曝气初期快速耗氧有关,因此前期溶解氧上升不明显,体系仍处于缺氧/厌氧状态。随着曝气持续进行,还原性物质逐渐被氧化,溶解氧开始累积;至 20 min 时 H_2S 质量浓度已降至 0,表明曝气能实现对 H_2S 的快速控制。该去除过程由吹脱与氧化共同贡献:前期 H_2S 的迅速下降主要归因于曝气强化气液传质带来的物理吹脱作用;随着溶解氧质量浓度逐渐升高(120 min 时达 2.28 mg/L),氧化作用逐渐增强,部分 H_2S 可被氧化为元素 S 或硫酸盐。根据水质变化趋势及反应动力学特征初步推断,在试验初期(0~5 min),吹脱贡献占 70%~80%,氧化贡献占 20%~30%;随着曝气时间延长,氧化贡献比例逐步提高,实际贡献比例受水温、pH、气液比等因素影响。同时也发现当曝气停止后电子受体减少, H_2S 含量又开始逐渐上升。因此单独曝气只能抑制 SRB,无法实现消杀作用。

在氨氮方面,前 90 min,氨氮质量浓度(728.41~950.54 mg/L)总体呈波动且未表现出持续下降趋势,说明在此阶段氮转化过程不显著;至 120 min,氨氮含量出现明显下降,结合溶解氧含量升高,提示体

系可能发生轻度氮转化过程(如氨氧化或同化吸收等),但受现场监测指标限制,难以仅凭氨氮与亚硝酸盐氮的变化对具体途径作出定量归因。亚硝酸盐氮质量浓度(0.18 mg/L→0.28 mg/L→0.23 mg/L)呈小幅度先升后降,该趋势与微氧条件下短时亚硝酸盐氮生成及其后续转化相一致,但其变化幅度较小,仍需结合硝酸盐氮、TN 或碱度等指标进一步验证。

2.3 O_3 对 SRB 和 H_2S 的控制

经过空气曝气发现,提高溶解氧水平,为系统提供足够的电子受体可有效控制 H_2S 生成。基于此,采用单独 O_3 曝气工艺,评估 O_3 在不引入其他药剂条件下对体系溶解氧含量提升、 H_2S 去除及 SRB 抑制/消杀的综合作用。试验开始时,体系溶解氧质量浓度(0.33 mg/L)处于低水平,水温维持在 30~32 °C、pH 为 8.0, H_2S 质量浓度为 32.70 mg/L, SO_4^{2-} 质量浓度为 8.40 g/L,同时氨氮处于高质量浓度(954.11 mg/L)水平。在此条件下,以 1.5 L/min 的气体流量通入 O_3 气体(O_3 质量浓度为 2.28 mg/L),连续运行 90 min,并对 DO、 H_2S 、 SO_4^{2-} 、氨氮和亚硝酸盐氮进行动态监测(图 4)。 O_3 曝气过程中,溶解氧质量浓度由 0.33 mg/L 逐步升高并在 90 min 达到

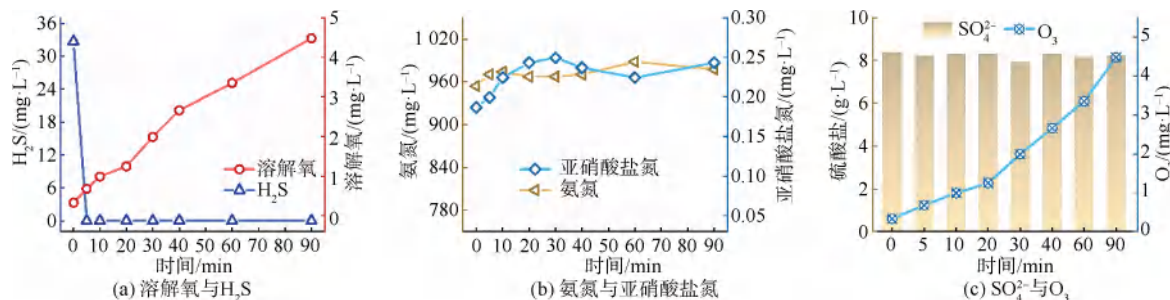


图 4 单独 O_3 条件下各水质指标随时间的变化

Fig. 4 Variation of Water Quality Indices under O_3 Alone with Time

4.48 mg/L,表明体系由缺氧向好氧环境转变。该提升一方面与 O_3 在水中分解产生氧气有关,另一方面也与曝气过程强化气液传质、降低还原性组分对溶解氧的净消耗有关。

与此同时, H_2S 质量浓度由 32.70 mg/L 快速降低至 0,说明 O_3 可实现对 H_2S 的高效控制。 SO_4^{2-} 质量浓度由 8.40 g/L 略增至 8.48 g/L,提示体系中硫化物向硫酸盐方向发生转化。机理上, O_3 可通过直接氧化途径去除 H_2S ;同时 O_3 分解可能产生羟基自由基($\cdot OH$)等活性物种参与间接氧化,同时在高有机负荷体系中,活性自由基易被有机物竞争消耗,其相对贡献可能受限。其次,氨氮质量浓度由 954.11 mg/L 略降至 940.25 mg/L(去除率为 1.45%),亚硝酸盐质量浓度由 0.19 mg/L 微增至 0.23 mg/L。在强氧化与增氧共同作用下,体系可能发生轻度含氮组分转化,包括但不限于化学氧化、同化吸收或极少的短程氮转化过程。总体而言,单独 O_3 曝气可在较

短时间内实现 H_2S 的快速控制,并将溶解氧质量浓度(4.48 mg/L)提升至好氧水平,具有响应快、去除彻底的优势;但工程应用仍需综合评估 O_3 制备能耗与利用效率,依据水量变化增加冗余,后续通过优化气液接触条件与尾气处理方案,提高稳定性与经济性。

2.4 H_2O_2 对 SRB 和 H_2S 的控制

通过投加 1%(质量分数) H_2O_2 开展对比试验,旨在评估 H_2O_2 在活性炭吸附体系中对 H_2S 的氧化去除能力、对溶解氧水平的影响及对 SRB 的抑制潜力。试验初始体系处于明显缺氧状态(溶解氧质量浓度为 0.21~0.31 mg/L),温度维持在 30~32 $^{\circ}C$ 、pH 为 8.0,水体中 SO_4^{2-} 质量浓度维持在 8.39~8.54 g/L,氨氮质量浓度为 935.77~943.92 mg/L, H_2S 初始质量浓度为 100 mg/L。运行过程中以 1.67 mL/min 的流量连续投加 1%(质量分数) H_2O_2 ,反应 60 min,并监测溶解氧、 H_2S 、 SO_4^{2-} 、氨氮及亚硝酸盐氮的动态变化(图 5)。

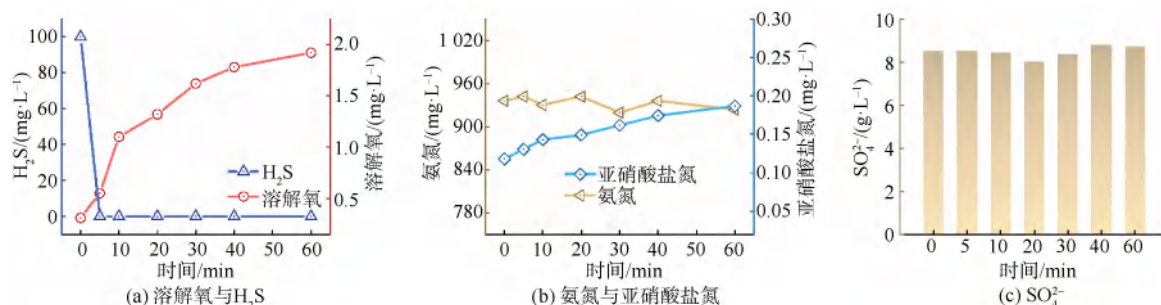


图 5 单独 H_2O_2 条件下各水质指标随时间的变化

Fig. 5 Variation of Water Quality Indices under H_2O_2 Alone with Time

如图 5 所示,投加 1%(质量分数) H_2O_2 后,溶解氧质量浓度由 0.31 mg/L 缓慢升至 1.92 mg/L, H_2S 质量浓度由 100 mg/L 降至 0,表明 H_2O_2 可实现对 H_2S 的快速控制。该过程的主要机制可归因于 H_2O_2 对硫化物的直接氧化: H_2S 及其离解形态 HS^- 作为强还原性组分优先与氧化剂反应,生成 SO_4^{2-} 等稳定形态,从而降低体系中可挥发硫化物的释放风险。与 O_3 相比, H_2O_2 在本试验条件下对 DO 的提升幅度有限,这可能与 1%(质量分数) H_2O_2 在中性/弱碱性条件下的分解速率相对较慢,且体系中还原性物质对氧化剂存在竞争消耗有关。 SO_4^{2-} 质量浓度由 8.52 g/L 升至 8.80 g/L,进一步支持硫化物向 SO_4^{2-} 方向转化的路径。氮素方面,氨氮质量浓度由 935.77 mg/L 降至 923.54 mg/L,亚硝酸盐氮

质量浓度由 0.12 mg/L 微增至 0.19 mg/L。鉴于变化幅度较小,且 H_2O_2 对含氮物种的氧化通常需要更高剂量或催化条件,上述结果更可能反映体系中轻微的化学/生物转化或同化吸收,而非显著硝化过程。总体上,1%(质量分数) H_2O_2 投加条件下反应选择性更倾向于优先消耗硫化物,实现 H_2S 的快速去除,而对溶解氧提升与含氮组分转化的促进作用相对有限。

2.5 曝气+ O_3 协同控制

针对活性炭除油塔内高质量浓度 H_2S 问题,开展同步“曝气+ O_3 ”联合工艺试验,以评估物理充氧与化学氧化的协同作用对溶解氧提升、SRB 产硫过程抑制及 H_2S 去除的综合效果。试验开始时,体系溶解氧质量浓度(0.79 mg/L)较低,温度维持在

30~32 ℃、pH 为 8.0, H_2S 质量浓度为 85.50 mg/L, SO_4^{2-} 质量浓度为 9.17 g/L, 氨氮质量浓度为 905.20 mg/L。在此条件下,以 3.0 L/min 通入空气并同步通入 O_3 气体(进气 O_3 质量浓度为 2.28 mg/L,流量为 1.5 L/min),连续运行 90 min,动态监测溶解氧、 H_2S 、 SO_4^{2-} 、氨氮与亚硝酸盐氮(图 6)。

如图 6 所示,同步投加后溶解氧质量浓度快速升高,10 min 内由 0.79 mg/L 升至 3.38 mg/L,随后增速放缓,并在 90 min 时达到 4.58 mg/L。该提升来源于两类作用叠加,曝气强化气液传质并直接供氧, O_3 在水中分解进一步贡献溶解氧及活性氧物种,使体系由缺氧快速转向好氧状态。 H_2S 质量浓度在 0~5 min 内由 85.50 mg/L 降至 0,表明联合工艺具有极快的控硫响应;需要强调的是,在持续曝气条件下, H_2S 含量下降可能同时包含吹脱与氧化去除贡献。 SO_4^{2-} 质量浓度由 9.17 g/L 升至 9.62 g/L,提示硫化物向 SO_4^{2-} 方向转化增强;相较单独 O_3 条件下的 SO_4^{2-} 增幅更大,说明在曝气强化混合与传质

条件下, O_3 与还原性硫组分的有效接触与反应程度提高,且可能促进部分中间硫形态的进一步氧化。氮素方面,氨氮质量浓度由 905.20 mg/L 降至 879.22 mg/L,亚硝酸盐氮质量浓度由 0.17 mg/L 微增至 0.26 mg/L。考虑到亚硝酸盐氮变化幅度较小,且体系存在高氨氮与复杂还原性基质,上述结果更适宜表述为“可能发生轻度含氮组分转化”,而不宜直接归因于显著硝化。温度在 30.5~33.2 ℃ 内波动,理论上可能有利于 SRB 代谢,但联合工艺通过显著提高溶解氧含量并引入强氧化环境,可有效削弱厌氧产硫条件,从而实现 H_2S 的快速控制与 DO 的高效恢复。同步投加可在更短时间内达到相似的供氧效果,具有更高效、经济的优势。综合来看,同步曝气+ O_3 通过“传质强化+氧化反应”的协同机制实现 H_2S 质量浓度快速降至 0 并维持较高 DO 水平;工程应用中,可进一步通过在线 H_2S 反馈调节 O_3 投加量并结合间歇曝气策略,以降低运行成本并保持控制稳定性。

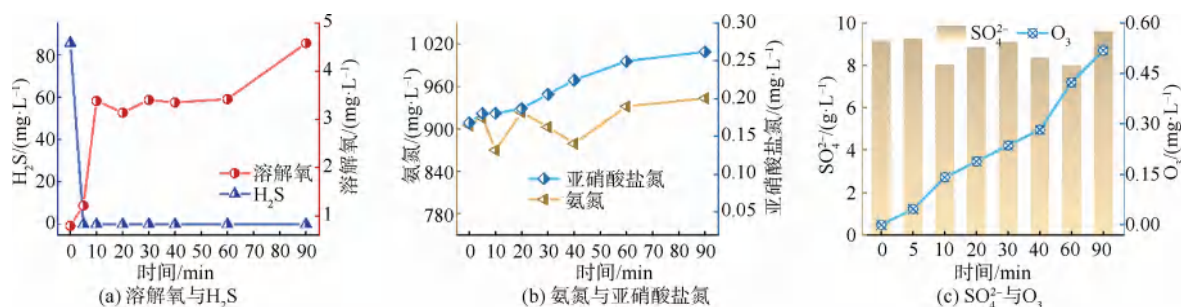


图 6 O_3 -曝气协同条件下各水质指标随时间的变化

Fig. 6 Variation of Water Quality Indices under Simultaneous O_3 and Aeration with Time

2.6 经济性分析

为综合评价不同控制工艺的运行成本与经济可行性,对空气曝气、 O_3 、 H_2O_2 氧化和曝气+ O_3 联合工艺进行经济性分析,结果如表 1 所示。分析指标主要包括设备投资、运行能耗、药剂费用及维护成本等。

(1) 设备与运行能耗

空气曝气系统设备结构简单,仅需鼓风机、曝气盘及管路连接,单位处理成本(0.05~0.08 元/ m^3)低,主要能耗来自鼓风机电力消耗。 O_3 氧化系统需配置制氧机与 O_3 发生器,初期设备投资相对较高,但运行中无需额外化学药剂,能耗主要由 O_3 发生功率决定(0.25~0.35 元/ m^3)。 H_2O_2 投加工艺设备投资较少,但药剂消耗量大,以 1%(质量分数)

H_2O_2 投加为例,药剂成本为 0.80~1.20 元/ m^3 ,是运行费用最高的方案之一。

(2) 药剂与维护费用

在化学氧化类工艺中, O_3 与 H_2O_2 均需考虑氧化剂产生成本与设备维护频率。 O_3 系统的运行费用主要来自制氧电耗,约为 0.1 kW·h/ m^3 ,维护成本相对较低,设备使用寿命通常可达 10 a 以上。相比之下, H_2O_2 工艺需持续购置药剂,且储运安全性要求较高,综合运行费用偏高。

(3) 综合经济性比较

综合运行成本与处理效果,单一曝气工艺投资与运行成本最低,但停止曝气后 H_2S 有明显回升现象,同时曝气会导致出水悬浮物增加,难以满足实际工况下长期稳定控制高质量浓度 H_2S 的要求,在工

表 1 不同控制工艺经济性比较
Tab. 1 Economic Comparison of Different Control Processes

控制工艺	H ₂ S 去除率/%	SRB 抑制/灭活率/%	能耗成本/(元·m ⁻³)	药剂成本/(元·m ⁻³)	维护成本/(元·m ⁻³)	运行成本/(元·m ⁻³)	优点	局限性
空气曝气	100(易复发)	50(抑制)	0.04~0.06	0	0.01~0.02	0.05~0.08	设备简单,能耗低	效果有限,周期长
O ₃	100	95(灭活)	0.23~0.33	0	0.02~0.04	0.25~0.35	反应快,氧化彻底	成本高,设备维护高
H ₂ O ₂	100	95(灭活)	0.01~0.02	0.75~1.15	0.04~0.06	0.80~1.20	投加灵活,见效快	药剂成本高,需持续
O ₃ +曝气	100	>99(灭活)	0.15~0.23	0	0.03~0.05	0.20~0.25	协同高效,消杀一体	需设备联控,要求高

程应用时会出现过量曝气导致压力变化出现板结现象。单独 O₃ 或 H₂O₂ 氧化虽然去除效果优异,但运行成本较高,适用于间歇性或应急治理场景。就综合效率与经济性而言,曝气+O₃ 联合工艺表现最优。该工艺通过 O₃ 的强氧化作用与曝气的溶解氧提升形成协同机制,不仅实现 H₂S 去除率为 100%、SRB 灭活率>99%,且在相同处理负荷下,处理总成本为 0.20~0.25 元/m³,其中能耗成本占比约为 60%,较单独 O₃ 工艺节省能耗约 30%。此外,联合工艺可实现自动化控制与间歇运行,维护量小、运行稳定性高,具备良好的工程推广前景。

综上所述,基于不同工艺对 H₂S 去除率、响应速度及运行成本的综合比较结果,可针对不同 H₂S 风险水平提出差异化的工程应用建议。在低至中等 H₂S 质量浓度(如 H₂S 质量浓度低于 20 mg/L)场景下,单独曝气即可通过增加溶解氧含量和提高 ORP 有效抑制硫酸盐还原过程,适用于预防性控制和运行成本优先的工况;当 H₂S 质量浓度(20~60 mg/L)处于中等水平或存在阶段性波动时,建议采用曝气为主、O₃ 为辅的组合模式,通过减少 O₃ 投加量实现稳定控硫与能耗平衡;在高风险或突发性 H₂S 超标(如 H₂S 质量浓度超过 60 mg/L)场景下,O₃ 或 O₃-曝气协同工艺可实现快速响应和彻底去除,适用于应急治理或生产安全要求较高的工况。

在工程运行中,可根据在线 H₂S 质量浓度变化动态调节 O₃ 投加量与曝气强度,实现分级响应与精细化控制,从而在保证处理效果的同时降低整体运行成本。

3 结论

(1)揭示 H₂S 的形成机制。H₂S 的形成主要由 SRB 主导,其在低溶解氧含量、高温、高有机负荷及高硫酸盐含量的环境下,以有机物或氢气为电子供体,将硫酸盐还原为硫化物并生成 H₂S。活性炭除

油塔的孔隙结构与局部厌氧微环境为 SRB 的富集与繁殖提供了理想条件,是导致系统内 H₂S 持续生成的主要生化环境。

(2)各单元工艺对 H₂S 控制作用显著不同。单独曝气通过提升溶解氧含量抑制 SRB 代谢,可实现 H₂S 的完全去除,但反应速率较慢;单独 O₃ 或 H₂O₂ 氧化可快速降解 H₂S 并同时灭活 SRB,H₂S 去除率可达 100%,但能耗与运行成本较高。

(3)曝气+O₃ 协同工艺效果最佳。联合工艺在曝气物理充氧和 O₃ 化学氧化的双重作用下,90 min 内即可实现 H₂S 完全去除,体系溶解氧质量浓度稳定维持在 4~5 mg/L,SRB 灭活率超过 99%。O₃ 分解产生的·OH 与曝气的强化传质作用共同提高了体系 ORP,显著抑制了厌氧代谢过程,实现 H₂S 的源头控制与长期稳定治理。

(4)经济性与工程可行性优越。综合能耗与药剂成本分析,曝气+O₃ 协同工艺的处理成本为 0.20~0.25 元/m³,在保持高去除率的同时能耗适中、系统运行稳定、维护成本低,适宜推广应用于高硫、高温工业废水及尾水除臭系统。

(5)建议在实际工程应用中,根据 H₂S 含量动态调节 O₃ 投加量与曝气强度,实现智能化、低能耗运行。同时,可结合 16S rRNA 测序技术进一步研究 SRB 群落结构演变及曝气+O₃ 协同的微生态调控机制,为高硫、高温废水体系的长期除臭与生物安全治理提供理论支撑与技术参考。

(6)基于不同 H₂S 水平,可采用分级工艺配置与参数调控策略,实现由“单独曝气预防控制”向“O₃-曝气协同快速治理”的柔性切换,为工程运行提供可操作的技术路径。

参考文献

- [1] 刘振冲,杜昭,马海彬. 硫化氢干法脱除技术及硫磺回收研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 911-916.

- Liu Z C, Du Z, Ma H B. Research progress of hydrogen sulfide removal technology and sulfur recovery [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(3): 911-916.
- [2] Lü L D, Zhang J, Huang C P, et al. Adsorptive separation of dimethyl disulfide from liquefied petroleum gas by different zeolites and selectivity study *via* FT-IR [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 125: 247-255. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.02.002.
- [3] Hassan W H, Faris A M, Faisal A A H. Using TOXCHEM model for simulation the hydrogen sulfide behavior in a full-scale MBBR process[J]. Desalination and Water Treatment, 2024, 317: 100244. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100244.
- [4] De Crisci A G, Moniri A, Xu Y M. Hydrogen from hydrogen sulfide: Towards a more sustainable hydrogen economy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(3): 1299-1327.
- [5] Chan Y H, Lock S S M, Wong M K, et al. A state-of-the-art review on capture and separation of hazardous hydrogen sulfide (H_2S): Recent advances, challenges and outlook [J]. Environmental Pollution, 2022, 314: 120219. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.120219.
- [6] 甘雨, 宋卫锋, 杨佐毅, 等. 外源硫诱导下的 *Desulfovibrio desulfuricans* sub sp. EPS 特性及对 $Zn(II)$ 的吸附 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(11): 5144-5152.
Gan Y, Song W F, Yang Z Y, et al. The EPS characteristics of *Desulfovibrio desulfuricans* sub sp. and its adsorption performance for $Zn(II)$ under exogenous sulfur induction[J]. China Environmental Science, 2022, 42(11): 5144-5152.
- [7] Li X, Lan S M, Zhu Z P, et al. The bioenergetics mechanisms and applications of sulfate-reducing bacteria in remediation of pollutants in drainage: A review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 158: 162-170. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.04.025.
- [8] 李冬, 吕璐, 赖会彬, 等. 两级厌氧时间比对 PNPR-SAEPD 工艺同步脱氮除磷的影响 [J]. 中国环境科学, 2025, 45(8): 4245-4255.
Li D, Lü L, Lai H B, et al. Impact of two-stage anaerobic time ratio on simultaneous nitrogen and phosphorus removal in PNPR-SAEPD process [J]. China Environmental Science, 2025, 45(8): 4245-4255.
- [9] El Brahmi A, Abderafi S. Hydrogen sulfide removal from wastewater using hydrogen peroxide *in-situ* treatment: Case study of Moroccan urban sewers [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 45: 7424-7427. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.641.
- [10] Tzvi Y, Paz Y. Highly efficient method for oxidation of dissolved hydrogen sulfide in water, utilizing a combination of UVC light and dissolved oxygen [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 372: 63-70. DOI: 10.1016/j.photochem.2018.12.005.
- [11] Abed Habeeb O, Kanthasamy R, Ali G A M, et al. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: A review[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2018, 34(6): 837-854.
- [12] Gutierrez O, Mohanakrishnan J, Sharma K R, et al. Evaluation of oxygen injection as a means of controlling sulfide production in a sewer system [J]. Water Research, 2008, 42(17): 4549-4561.
- [13] 远野, 高君, 张璐璐, 等. 市政污水管道硫化氢生成影响因素及预测模型研究进展 [J]. 环境工程, 2023, 41(11): 69-77.
Yuan Y, Gao J, Zhang L L, et al. Research progress on influencing factors and their prediction models of hydrogen sulfide generation in municipal sewage pipelines [J]. Environmental Engineering, 2023, 41(11): 69-77.
- [14] Diao C Y, Ye W Z, Yan J, et al. Application of microbial sulfate-reduction process for sulfate-laden wastewater treatment: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 52: 103537. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103537.
- [15] Rabus R, Brüchert V, Amann J, et al. Physiological response to temperature changes of the marine, sulfate-reducing bacterium *Desulfohalobium autotrophicum* [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2002, 42(3): 409-417.
- [16] Sun J, Hu S H, Sharma K R, et al. Stratified microbial structure and activity in sulfide- and methane-producing anaerobic sewer biofilms [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(22): 7042-7052.
- [17] Diao C Y, Ye W Z, Yan J, et al. Application of microbial sulfate-reduction process for sulfate-laden wastewater treatment: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 52: 103537. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103537.
- [18] 赵国屏, 万云洋. 原核微生物的硫功能菌 [J]. 微生物学通报. 2017, 44(6): 1471-1480.
Zhao G P, Wan Y Y. Research on sulfur microorganisms in prokaryotes [J]. Microbiology China, 2017, 44(6): 1471-1480.
- [19] Li J, Cai M H, Miao Y, et al. Bacterial community structure and predicted function in an acidogenic sulfate-reducing reactor: Effect of organic carbon to sulfate ratios [J]. Bioresource Technology, 2019, 293: 122020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122020.
- [20] 何瑶瑶, 李伟超, 陈张毅, 等. 硫酸盐还原菌竞争在电化学系统对废水处理的影响 [J]. 化学进展, 2024, 36(10): 1473-1489.
He Y Y, Li W C, Chen Z Y, et al. Influence of sulfate reducing bacteria competition on wastewater treatment in electrochemical systems [J]. Progress in Chemistry, 2024, 36(10): 1473-1489.
- [21] 王淼, 李泽兵, 孙晓宇, 等. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水研究进展 [J]. 有色金属: 矿山部分, 2022, 74(6): 10-18.
Wang M, Li Z B, Sun X Y, et al. Research progress on the treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria [J]. Nonferrous Metals: Mining Section, 2022, 74(6): 10-18.