

沼气生物脱硫新技术

胡明成^{1,2}, 龙腾锐¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育重点实验室, 重庆 400045; 2. 桂林电子工业大学, 广西 桂林 541004)

摘要: 污泥的厌氧消化和污水的厌氧处理所产生的沼气中都含有 H_2S , 由于它是一种腐蚀性很强的化合物, 所以沼气脱硫是沼气利用的关键环节。本文综述了近年来研究人员在开发生物脱硫工艺方面所做的大量工作, 以取代传统的化学脱硫工艺。随着发光二极管和生物膜反应器应用方面的技术进步, 一些生物脱硫的工艺已经显示出市场应用的潜力。

关键词: 硫化氢; 光能自养; 化能自养; 生物氧化

中图分类号: X701; S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1166(2007)02-0015-05

New Developments in Hydrogen Sulfide Removing Bio-process from Biogas / HU Ming-cheng^{1,2}, LONG Teng-rui¹ / (1. Education Center of Three Gorge Drainage Basin Environment of Chong Qing University, Chongqing 400044, China; 2. Guilin University of Electronic Industry, Guilin 541004, China)

Abstract: Hydrogen sulfide is toxic and odorous compound presenting in biogas produced by anaerobic digestion of wastewater treatment. Hydrogen sulfide removal is key to biogas utilization due to its corrosive and harmful nature, and so biological removal processes are being reviewed in this paper. Both phototrophic and chemotrophic bacteria are suitable candidate microorganisms for hydrogen sulfide removal. The newly developments in light emitting diodes and fixed-film reactor technology have made the removal process more competitive in commercial application.

Key words: hydrogen sulfide; phototrophic; chemotrophic; biological oxidation

1 概述

在污水的厌氧处理过程中, 含硫化合物会被转化为 H_2S 。一般而言, 沼气中 H_2S 的含量在 0.1% ~ 2% 之间^[1]。 H_2S 具有很强的腐蚀性, 因此影响了沼气的回收利用。以往沼气脱硫是采用化学法, 但是化学法脱硫运行费用很高, 因此影响了化学法脱硫技术的推广^[2]。

化学法脱硫可以分为碱吸收、化学吸附、化学氧化以及高温热氧化等几种方法。Claus法是工业上广泛使用的方法^[3]。在Claus法中 H_2S 首先部分被氧化为 SO_2 , 然后 H_2S 和 SO_2 的混合物在铝矾土的催化作用下转化为单质硫和水。通常 90% ~ 95% 的 H_2S 可以转化为单质硫, 剩余部分 H_2S 被转化为 SO_2 或者在尾气净化过程中被转化为单质硫。

化学法脱硫运行费用很高, 主要原因是在运行过程中需要大量的化学药剂和较高的能耗。另外, 某些化学法脱硫工艺会产生新的含硫化合物, 如果

得不到很好处置会产生新的环境污染。生物脱硫是替代化学脱硫的一种新技术^[4], 它能够在很多方面克服化学脱硫的不足^[5,6]。

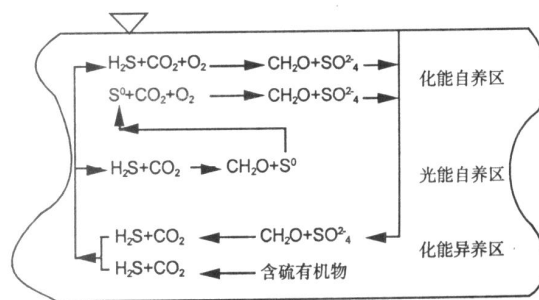


图 1 天然水体中的硫循环

2 脱硫微生物

图 1 所示为天然水体中不同的种类硫细菌代谢硫的过程。不同种类微生物由于其自身代谢特点不同而分布在不同的区域内。在水表层有充足的溶解氧, 这里微生物可以在有氧状态下将 H_2S 转化为单

收稿日期: 2006-08-14 修回日期: 2007-03-14

作者简介: 胡明成 (1963 -), 男, 副教授, 主要从事污水处理与相关资源回收利用方面的教学、设计和研究工作, E-mail: capok@sina.com

质硫。在底层的厌氧区域内,有机物腐化产生 H_2S 。而在光能自养区依然有足够的光照,并有 H_2S 存在。光能自养型微生物可以从 H_2S 或者单质硫为电子供体,利用 CO_2 借助光能合成新的生物量。在生物脱硫过程中,涉及到两大类微生物,即光能自养型微生物和化能自养型微生物。生物脱硫必须具备几个条件:1. 具有可靠的效率;2. 所需的营养物质少;3. 生物量中的单质硫容易分离出来。

2.1 光能自养型微生物

绿色硫细菌 (*Cholorbium limicola*) 是一种严格厌氧的光能自养型微生物。在光照, CO_2 以及无机营养物质存在的情况下,可以利用 CO_2 合成新的细胞物质,同时将 S^{2-} 转化为单质硫并释放在细胞外部,这些特点使绿色硫细菌非常适合生物脱硫过程,其脱硫过程可用 1 式表述。值得注意的是在一定条件下绿色硫细菌会将单质硫进一步氧化为 SO_4^{2-} , 这一过程可用 2 式表示。因此,在采用绿色硫细菌脱硫过程中必须严格控制反应条件。

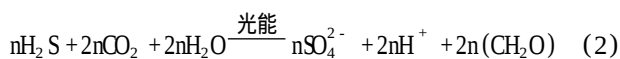
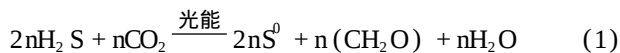


图 2 所示为负荷率和光照强度之间的关系。在光照强度和 S^{2-} 负荷率适宜的情况下,所投入的硫化物可以完全转化为单质硫而无 SO_4^{2-} 产生。当投入的 S^{2-} 超负荷时反应器中会出现 S^{2-} 的积累;而当负荷不足的时候,过剩的光照将导致 SO_4^{2-} 生成。

因此,只有反应器的工况点恰好落在曲线上为最佳^[7]。

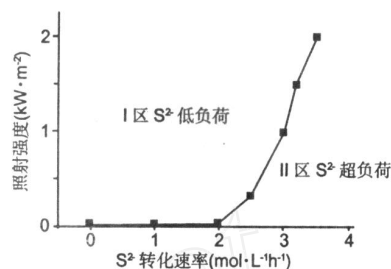


图 2 光照强度和转化率之间的关系曲线

2.2 化能自养型微生物

化能自养型微生物以 CO_2 为碳源,同时在氧化 S^{2-} 的过程中获得能量。在有机碳源存在的情况下,部分种类的自养微生物可以利用有机体碳源进行异养代谢^[8]。化能自养型微生物将 S^{2-} 转化为单质硫可以在有氧的条件下进行,也可以在无氧的条件下进行。在有氧的情况下氧作为电子受体,而在无氧的情况下可以利用硝化物作为电子受体^[8]。很多化能自养型微生物都能以单质硫, H_2S , 硫代硫酸盐以及有机硫化物为电子供体,其中具有代表性的几种见表 1。化能自养型微生物将 S^{2-} 转化为单质硫的过程可用 3 式描述,在氧为生化反应的限速因素时,单质硫为主要产物;当 S^{2-} 为生化反应的限速因素时,主要产物是 SO_4^{2-} 而不是单质硫。

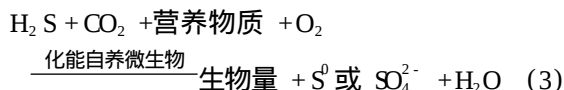


表 1 几种最有代表性的化能自养型微生物

主要特点	微生物				
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	<i>Thiobacillus thioparus</i>	<i>Thiobacillus thioautotrophicus</i>	<i>Thiobacillus denitrificans</i>
最佳 pH	1.3 ~ 4.5	2.0 ~ 3.5	7.5	6.5	6.8 ~ 7.4
温度范围 (°C)	30 ~ 35	28 ~ 30	28	32 ~ 35	28 ~ 32
能量来源	Fe^{2+} , S^{2-} , S^0	S^{2-} , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S^{2-} , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S^{2-} , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
对氧要求	兼性厌氧 *	严格好氧	严格好氧	严格好氧	兼性厌氧 **
单质硫沉积位置	—	—	细胞外	细胞外	—

* 厌氧条件下以 Fe^{3+} 为电子受体; ** 在厌氧条件下以 NO_x^- 或含氮化合物为电子受体

3 光能自养型生物脱硫反应器

3.1 单阶段光能自养型生物脱硫反应器

在单阶段光能自养型生物脱硫工艺中,待处理气体直接进入反应器,净化后气体直接从反应器中

排出,进液系统提供营养物质,而出液将产物排出系统。所利用的微生物可以是悬浮增殖的活性污泥微生物,也可以是固定化增殖的膜微生物。另外,待处理气体可以是连续进入反应器,也可以采用间歇进气形式。图 3 所示为单阶段光能自养型生物脱硫

反应器简图。

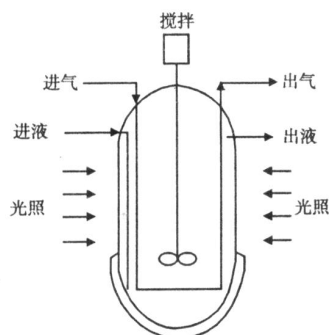


图 3 单阶段光能自养生物脱硫反应器

近年来对光能自养型生物脱硫的研究主要集中在光源的优化,微生物的增殖方式以及分离方式的选择等等。一般来说采用单色光做为反应器的光源最佳^[9]。在其他条件相同的情况下,取得同样的脱硫效率红光的光照强度为 $219 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,而白光的光照强度为 $406 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。另外,在以发光二极管 (710 nm)为光源的情况下,所取得的脱硫效率是以白炽灯为光源脱硫效率的 18.7倍,如果采用平板式反应器这个数字可以增大到 31倍^[4]。在微生物增殖方式方面,固定化增殖生物膜反应器在运行的开始阶段脱硫效率较高,在相同条件下取得相同脱硫效率所需的光照强度要比悬浮增殖反应器低 30%。但是随着运行时间的推移,固定化增殖生物反应器的脱硫效率明显降低。主要是由于生物膜使光的透射衰减较大,使反应器中心部分光照不足。此外,容积较大的反应器脱硫效率也相对较低^[4]。如果要回收单质硫作为工业原料,那么混合液中单质硫的分离过程是关键性的一个环节。在离心分离、过滤和重力沉降这三种分离方式中,离心分离可以取得 90%的单质硫分离效率;重力沉降的方式可以获得 99.2%的分离效率,但是,采用重力沉降需要的沉淀时间较长。而采用过滤的方式会增加回收的难度。固定化增殖生物膜反应器的分离方式要简单许多,因为在不需要回流的情况下,反应器中可以保持相对稳定的生物量。

3.2 两阶段光管式反应器

在两阶段脱硫过程中, H_2S 的去除要先后经过吸收塔和生物氧化两个阶段来完成。图 4所示为两阶段脱硫工艺中的光管式反应器,它分为单管式 (a)和多管式 (b)两种类型。这类反应器在运行一段时间以后内壁要有生物膜附着,会影响光的透射。

有研究显示,图 4b所示采用竖向布置光管的反应器会避免微生物在管内壁上的积累^[4]。但也有人认为固定化增殖的生物膜反应器要比活性污泥反应器整体运行效果好,主要是因为光可以直接照射到管内壁的生物膜上,而在悬浮增殖方式的反应器中,活性污泥微生物加速光照强度的衰减,使管中心区域的光照强度不足^[10]。另外,在相同的光照强度下,管直径越小脱硫的效率越高。值得注意的是,光管式反应器脱硫是在液相条件下完成的,因此气相中的 H_2S 需要经过吸收液吸收以后进入光管式反应器。

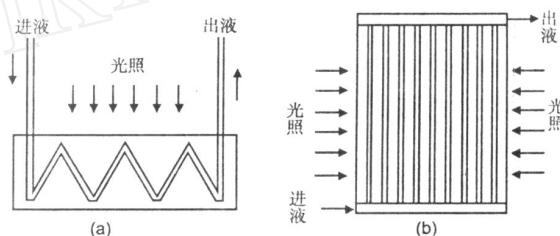


图 4 两阶段光能自养生物脱硫光管式反应器

4 化能自养型生物脱硫反应器

近年来有关化能自养型生物脱硫的研究和应用取得了很大进步。化能自养型微生物脱硫工艺按照其脱硫过程大体上分为两大类,既单阶段脱硫和两阶段脱硫。单阶段脱硫就是将含 H_2S 气体直接投入反应器中,吸收过程和氧化过程均在反应器中完成,图 5(a)所示为单阶段化能自养型生物脱硫工艺简图。而在两阶段脱硫过程中,气相中的 H_2S 经过吸收后进入到脱硫反应器中,在自养微生物的作用下完成硫化物的氧化过程,其工艺简图见图 5(b)。

4.1 单阶段自养型生物脱硫反应器

单阶段自养型生物脱硫分为生物滤塔和生物滴滤塔两大类。在生物滴滤塔脱硫过程中,为了满足微生物营养的需要和滤层的清洗要求,混合液循环系统需要连续运行。而在生物滤塔脱硫工艺中混合液供给系统是间断的运行的。在过去,研究人员利用各种材料作为滤层对单阶段脱硫过程进行了大量的研究。以生物滤塔去除废气中的 H_2S 和 NH_3 去除效率可以达到 96.6%以上^[11]。但由于产物中单质硫和硫化铵会在滤层中积累,随着运行时间的延长脱硫效率降低明显^[6]。为了避免产物在滤层中的积累,可以考虑采用短时间内加大混合液的循环流量的方法以达到滤层清洗的目的^[12]。滤塔中 pH 的变化对 H_2S 的去除效率影响不大^[13]。虽然研究

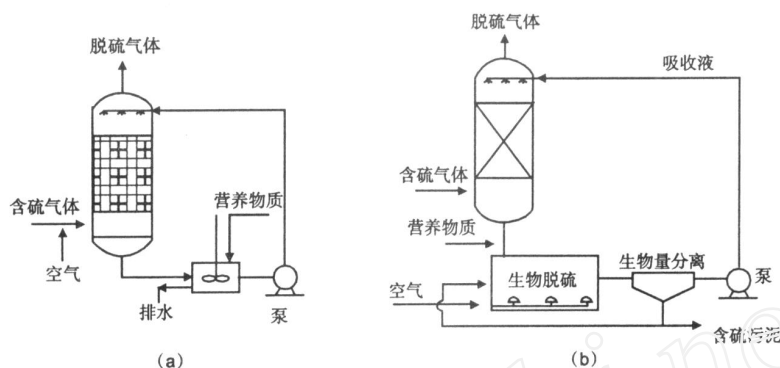


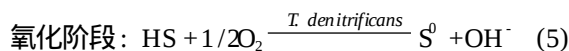
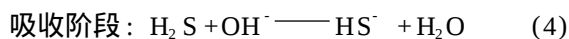
图 5 化能自养型生物脱硫流程简图

人员在单阶段脱硫的研究方面取得了大量的成果,但值得注意的是残留在净化后沼气中的氧会影响沼气的回收利用。另一方面当进气中的 H_2S 或 NH_3 浓度过高的情况下,会对载体上的微生物产生抑制作用。此外, H_2S 被氧化的产物大部分是 SO_4^{2-} 而不是单质硫,所以当进气 H_2S 含量较高时,系统排出废液中将含有大量的 SO_4^{2-} , 处理不当会造成新的环境污染。这些不足限制了单阶段化能自养生物脱硫技术的应用。

4.2 两阶段自养型生物脱硫反应器

近年来在两阶段化能自养生物脱硫研究和应用方面取得了很大进步。有工程应用表明,在进气 H_2S 含量为 2000 ppm, 沼气流量为 $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的情况下,脱硫效率可以达到 99%^[14]。

加拿大东北的布鲁克斯建有一套 Shell-Parque 脱硫工艺 (见图 5b), 在此工艺中 H_2S 首先用碱吸收, 然后在生化反应器中转化为单质硫, 经过分离后含硫污泥回收利用。整个脱硫过程均在常温常压下进行。其脱硫原理如下:

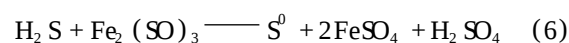


运行结果表明,当进气 H_2S 含量为 2000 ppm 时,净化后的 H_2S 降低到 4 ppm。在整个工艺运行过程中要严格控制反应器溶解氧的浓度,以保证单质硫最大产率。另外,即便在最佳状态下,也会有相当部分 (3.5% 左右) 的 S^{2-} 转化为了 SO_4^{2-} , 在其累积过程中会使吸收液的 pH 下降因此需要经常向吸收液中补充碱。为了防止 SO_4^{2-} 在系统中的积累,需要适量排出部分混合液,如果这部分含有 SO_4^{2-} 的吸收液不经过妥善处理会造成新的污染。

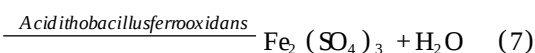
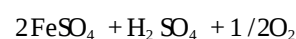
以降低运行费用和减少二次污染为目的,近年

来研究人员又开发了新的两阶段脱硫工艺 (见图 6)。在吸收阶段 H_2S 被 Fe^{3+} 氧化成单质硫, 然后在酸性条件下 ($\text{pH} = 1.2 \sim 1.8$) 借助 *Acidithobacillus ferrooxidans* 的代谢, 将 Fe^{2+} 转化 Fe^{3+} 并循环到吸收阶段重复利用, 有关过程表述如下^[15]:

吸收阶段:



氧化阶段:



一般认为此方法能耗低、投资少、废物排放少比较适合沼气和天然气脱硫。

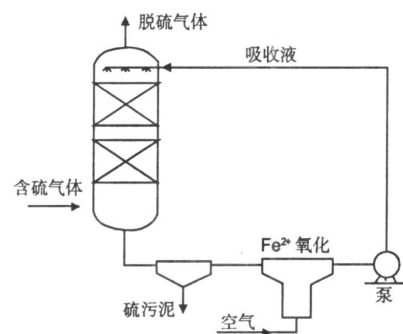


图 6 铁盐吸收生物氧化脱硫工艺

5 结论

近年来研究人员在利用微生物脱硫方面做了很多研究工作,有些脱硫工艺已经有了工程应用的先例。在光能自养型微生物脱硫方面, *Cholorbium lim-ica* 是一种较为理想的微生物,因为它仅利用无机碳源,同时这种微生物的脱硫效率高,并且代谢产物单质硫释放在细胞外部,分离比较容易。如果能够在降低光源的电耗和提高光源的效率方面取得突破,

该方法的应用具有广阔的前景。

在严格控制供氧的条件下,利用化能自养型微生物(*Thiobacillus sp*)脱硫具有很广阔的市场应用前景,尤其是两阶段脱硫工艺已经有了工程应用的先例。该工艺具有不影响沼气的回收利用,不产生新的环境污染等特点。另外,以铁盐吸收脱出 H_2S ,然后用生物氧化再生铁盐吸收液的方法近年来成为新的研究热点。

从单质硫分离的角度而言,固定化增殖的生物膜反应器具有潜在的优势。因为生物膜反应器无需污泥回流系统,可以减少 SO_4^{2-} 在系统中的积累,避免因此而造成对环境的二次污染。另外,采用固定化增殖的生物膜反应器能够使单质硫的分离变得简单、容易。

参考文献:

- [1] Boyd R. Internalizing environmental benefits of anaerobic digestion of pig slurry in Norfolk[M]. UK: University of East Anglia, 2000.
- [2] Tchobanoglous G, FL Burton, HD Stensel Wastewater Engineering[M]. New York: McGraw - Hill Companies, 2003.
- [3] Kim B W, E H. Kim, H N Chang Application of light emitting diodes as a light source to a photosynthetic culture of *Chlorobium thiosulfatophilum* [J]. Biotechnology Techniques, 1991, 5 (5): 343 - 348.
- [4] Sercu B, D N úez, V H Langenhove, G Arca, W Verstraete Operational and microbiological aspects of a bio-augmented two - stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 90 (2): 259 - 269.
- [5] Elias A, A Barona, A Arreguy, J Rios, I Aranguiz, J Peas Evaluation of a packing material for the biodegradation of H_2S and product analysis [J]. Process Biochemistry, 2002, 37: 813 - 820.
- [6] Kim H, J Y Kim, S J Chung, Q Xie Long - term operation of a biofilter for simultaneous removal of H_2S and NH_3 [J]. Air & Waste Management Association, 2002, 52: 1389 - 1398.
- [7] Cork D, J Mather A Maka, A Smak Control of oxidative sulfur metabolism of *Chlorobium limicola* forma thiosulfatophilum [J]. Applied Environmental Microbiology, 1985, 49: 269 - 272.
- [8] Prescott M L, P J Harley, A D Klein Microbiology[M]. New York: McGraw - Hill Companies, 2003.
- [9] Maka A, D Cork Quantum efficiency requirements for an anaerobic photobioreactor [J]. Industrial Microbiology, 1990, 5: 337 - 354.
- [10] Henshaw P F, W Zhu Biological conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur in a fixed - film continuous flow photo - reactor [J]. Water Research, 2001, 35 (15): 3605 - 3610.
- [11] Shareefdeen Z, B Hemer, S Wilson Biofiltration of nuisance sulfur gaseous odors from a meat rendering plant [J]. Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77: 1296 - 1299.
- [12] Malhautier L, C Gracian, C J Roux, L J Fanlo, P Le Cloirec Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture [J]. Chemosphere, 2003, 50: 145 - 153.
- [13] Cox H H J, A M. Deshusses Biotrickling filters for air pollution control[M]. New York: J Wiley & Sons, 2002.
- [14] Nishimura S, M Yoda Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio - scrubber [J]. Water Science and Technology, 1997, 36 (6 - 7): 349 - 356.
- [15] Mesa M, D Cantem Biological iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2002, 16 (2): 69 - 73.
- [16] Science & Engineering [J], 2003, 25 (1): 73 - 80.
- [17] 王琳, 孙德栋. 臭氧氧化污泥的试验研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27 (2): 99 - 102.
- [18] Weemaes M, Grootaerd H, Simoens F, Verstraete W. Anaerobic digestion of ozonized biosolids [J]. Water Res, 2000, 34 (8): 2330 - 2336.
- [19] Azize Ayol Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids - I performance evaluations [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 2427 - 2434.
- [20] Barjenbruch M, Koppow O. Enzymatic, Mechanical and Thermal Pre-treatment of Surplus Sludge [J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7: 715 - 720.
- [21] Lin J G, Chang C N, Chang S C. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization [J]. Bioresource Technol, 1997, 62: 85 - 90.
- [22] Rajan R V, Lin J G, Ray B T. Low - level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization [J]. J Water Pollut Control Fed, 1989, 61: 1678 - 1683.
- [23] Park K Y, Ahn K H, Maeng S K, et al Feasibility of sludge ozonation for stabilization and conditioning Ozone

(上接第 14 页)

- [19] Alleman J E, Kim B J, Quivey D M, W quihua L O. Alkaline hydrolysis of munitions - grade nitrocellulose [J]. Water Sci Technol, 1994, 30: 63 - 72.
- [20] Lin J G, Chang C N, Chang S C. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization [J]. Bioresource Technol, 1997, 62: 85 - 90.
- [21] Rajan R V, Lin J G, Ray B T. Low - level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization [J]. J Water Pollut Control Fed, 1989, 61: 1678 - 1683.
- [22] Park K Y, Ahn K H, Maeng S K, et al Feasibility of sludge ozonation for stabilization and conditioning Ozone

- [23] 王琳, 孙德栋. 臭氧氧化污泥的试验研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27 (2): 99 - 102.
- [24] Weemaes M, Grootaerd H, Simoens F, Verstraete W. Anaerobic digestion of ozonized biosolids [J]. Water Res, 2000, 34 (8): 2330 - 2336.
- [25] Azize Ayol Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids - I performance evaluations [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 2427 - 2434.
- [26] Barjenbruch M, Koppow O. Enzymatic, Mechanical and Thermal Pre-treatment of Surplus Sludge [J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7: 715 - 720.