

生物硫循环及脱硫技术的新进展*

Biological Sulfur Cycle and New Development in Desulfurization Technology

■ 王凯军 胡超 (北京市环境保护科学研究院, 100037)

摘要 自20世纪初期,硫的生物循环一直是科学界研究的热点,而建立在生物硫循环基础上的生物脱硫工艺更是受到研究者的青睐。本文从生物硫循环的角度阐述了废水、废气的生物脱硫工艺和技术的基本原理及工程应用,并对相关的技术进行了讨论,同时指出了生物脱硫技术的优化和应用还需要在厌氧颗粒污泥多样性、脱硫脱硝技术的机理、生物脱硫生态方面进一步发展。

关键词 生物脱硫 生物硫循环 硫酸盐还原 硫化物氧化

自然界中的硫循环如图1所示,其中硫的生物循环是硫的循环中最为重要的环节。硫的生物循环包括下面几个部分:(1)在厌氧环境条件和硫酸盐还原细菌的作用下,硫酸盐被还原为硫化物的过程(见方程①),这个过程称为异化还原过程(图1中⑧);(2)硫化物在好氧硫杆菌的作用下被氧化为单质硫和硫酸盐的过程(见方程③),这个过程称为生物氧化过程(见图1中的②③⑤);(3)硫酸盐在细菌的作用下被转化为有机硫的过程,这个被称为硫的同化还原过程。这些硫的生物循环过程与物化过程(见图1中11、12)紧密结合,共同构成了硫的自然循环。硫的自然循环主要是通过硫的生物循环来实现的。

近年来在硫的循环领域最大的进展是发现并且实现了从硫化物到元素硫的循环过程(过程2)。以前,由于硫化物的生物和化学氧化迅速,这一过程往往被认为是硫化物氧化为二氧化硫或硫酸盐的中间过

程,因此,建立在生物硫循环基础上的新工艺技术主要由微生物还原过程和氧化过程组成。还原过程就是

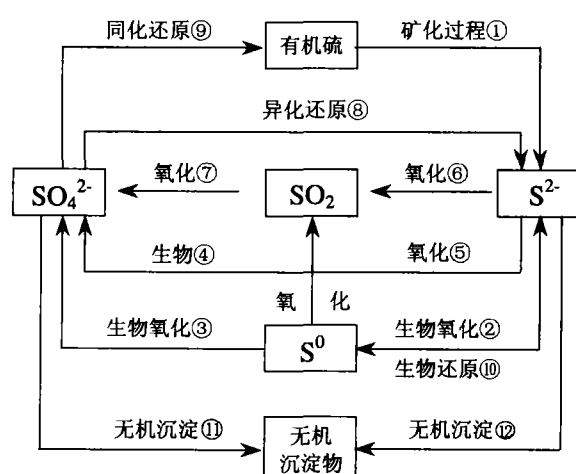
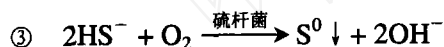
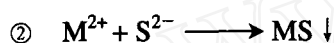
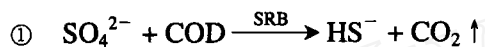


图1 自然界中的硫循环过程

* 国家863计划“水污染控制技术与治理工程”重大专项(2002AA601990)。

指氧化态的硫被还原的微生物学过程,即氧化态的硫在厌氧条件下利用硫酸盐还原细菌(SRB)的作用被还原为 H_2S (见方程①);氧化过程就是指还原态的硫化物(H_2S)在硫杆菌(*Thiobacillus*)的作用下,通过很好的控制氧化还原电位(ORP)和溶解氧浓度(DO)被氧化为单质硫(S^0)的过程(见方程③)。在这一过程中也不排除由于过度氧化直接氧化为硫酸盐反应的发生。



1 生物脱硫新技术在废水处理领域的应用

许多年来,硫酸盐还原一直与硫酸盐含量高的废物和废水在厌氧处理期间会产生恶臭气味和对厌氧处理产生抑制作用联系在一起。氧化态硫化物还原为 H_2S 会产生一系列的问题:如低甲烷产生率,产生质量比较差的沼气,影响 COD 的去除,毒性,恶臭气味和腐蚀性等。因此,对于去除废水中的硫酸盐的研究成为了一个比较重要的课题与研究方向,传统的污水脱硫主要是利用硫酸盐和硫化物的不溶性的化学沉淀技术,但是该技术运行费用高,容易产生二次污染。环境科学研究者们在常规污水脱硫技术的基础上,结合生物硫循环的基本理论和硫在三态中的存在形式,开发出了一系列的新的生物脱硫技术和工艺。如荷兰 Lettinga 教授领导的课题组在研究中发现厌氧反应中可以利用硫酸盐还原反应实现资源的回收的实验现象,因而在污水处理中实现了从尽量避免硫酸盐还原反应到尽可能的利用硫酸盐还原反应的转变。

1.1 废水生物脱硫新技术

废水中的硫主要以有机硫、 SO_4^{2-} 和 S^{2-} 的形式存在,其中以硫酸盐形式存在的比例最大,硫酸盐废水的来源广泛,硫酸盐废水的处理方法很多,如,化学沉淀法、电渗析法和生物法等。其中前两种技术的操作运行费用较高,容易产生二次污染,而且不适用大规模废水的脱硫。而建立在生物硫循环基础上的生物

脱硫技术是三者之中运行费用最低的,高效和清洁的实用型技术。

建立在生物硫循环基础上生物脱硫方法的基本原理是首先在硫酸盐还原细菌(SRB)的作用下,将废水中的硫酸根还原为硫化物(方程①)。产生的硫化物可以以两种途径加以回收:一是可以用产生的硫化物来沉淀废水中的重金属离子(方程②);二是产生的硫化物(包括沉淀的硫化物)在硫杆菌的作用下,通过限制曝气将硫化物氧化为单质硫而得以回收利用(方程③)。可以产生单质硫的细菌有两种:一种是形成细菌体内的单质硫颗粒,像引起活性污泥膨胀

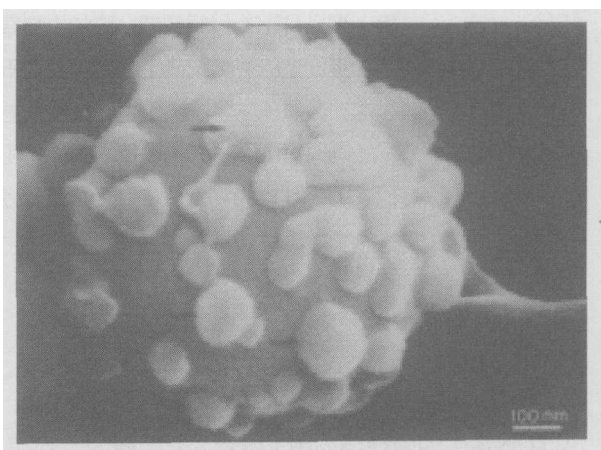


图2 硫杆菌(*Thiobacillus*)形成的体外单质硫颗粒图

的重要的致因微生物贝氏硫细菌就是其中一种。最近,发现另外一类硫细菌也可以形成体外的单质硫颗粒的硫杆菌(*Thiobacillus*)(图2)。这种硫细菌形成的单质硫便于沉淀和分离。

THIOPAQ(r)工艺就是以生物硫循环为基础所开发的生物脱硫技术之一,其采用的是硫酸盐还原—硫化物氧化/重金属沉淀—分离沉淀的技术路线,将硫酸盐转化为单质硫而从废水中去除,由于在将硫化氢转化为单质硫过程中要产生碱度,废水可以通过回流来中和,这样就避免了加入大量的碱性化学物质。该工艺主要应用在两类废水处理领域。

(1) 以去除废水中高浓度硫酸盐为主要目的,如荷兰 Emmen 的 Akzo Nobel 合成纤维厂高浓度硫酸盐废水的处理,其设计处理能力为 $40m^3/h$,废水的硫酸盐浓度为 $2g/L$ 。其中 75% 的硫酸盐被有效的转化为单质硫^[7]。

(2) 以去除废水中硫酸盐和回收重金属为目的, 如荷兰 Budelco 的荷澳合资锌冶炼厂 (产量 20 万 t/a) 利用 THIOPAQ(r) 工艺处理其含有硫酸盐和锌的废水, 产生的重金属沉淀通过冶炼的方式来回收金属, 硫则是以 SO_2 和 SO_3 的形式采用碱液进行回收利用。该工艺避免了新废物的产生, 并实现了水的循环利用。该工艺对重金属的去除效果见表 1。

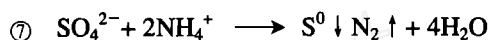
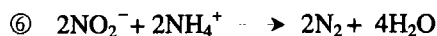
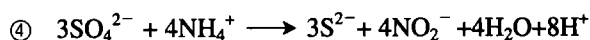
表 1 THIOPAQ 工艺重金属去除效果

化学元素	进水浓度 (mg/l)	出水浓度 (mg/l)	出水标准 (mg/l)
Zn	250	<0.05	<0.15
Cd	1.10	<0.001	<0.01
Fe	33	0.03	
Pb	13	<0.02	
Cu	2.2	<0.02	<0.03
Co	0.2	<0.02	
Ni	0.3	<0.01	<0.03
Mn	35	20	
Mg	40	35	
Ca	300	290	
Na	60	370	
As	0.01	<0.005	<0.01
NH_4^+	12	19	
SO_4^{2-}	14 g/L	0.12 g/L	0.2 g/L

Thiopaq 工艺中 UASB 反应器停留时间 4h, pH = 7.0, 温度 $T=20^\circ\text{C}$ 。

1.2 废水的同时脱硫脱氮技术

生产工艺的多样性引起废水的复杂性, 有些废水中不仅含有高浓度的硫酸盐, 而且还含有高浓度的氨氮等对生化处理系统有害的物质 (如赖氨酸废水、矿山废水等), 对于此类废水常用的工艺是浓缩结晶、吹脱生化以及膜分离等方法来处理, 但是其投资大, 运行性费用高。而建立在生物硫循环基础上的废水同时脱硫脱氮技术可以利用微生物的作用将高浓度的硫酸盐和氨氮在同一个反应器中去除。其基本原理是: 废水中的硫酸盐在硫酸盐还原菌 (SRB) 的作用下, 以废水中的氨氮作为电子供体, 被还原为 S^{2-} , 而氨氮则是被氧化为 NO_2^- (方程④); 同时在还原过程中所产生的 NO_2^- 在反硝化细菌的作用下, 以产生的 S^{2-} 作为电子供体, 将 NO_2^- 转化为 N_2 的同时, 将 S^{2-} 氧化为单质的硫。



Fernando FDZ-Polanco 利用实验室的 GAC 厌氧硫化床反应器对处理含有高浓度硫酸盐和氨氮的废水的可行性进行了研究, 研究结果表明 50% 氨氮被转化为氮气, 而 80% 的硫酸盐转化为单质硫。废水进行同时脱氮脱硝是目前科学界一个崭新的课题和研究方向, 由于该技术在生化过程中对有机质的要求比较低, 因此特别适合于有机质比较少的矿山废水等。

2 生物脱硫新技术在废气处理领域的应用

烟气中的 SO_2 是形成酸雨的主要原因, 科学工作者很早就对去除废气中 SO_2 进行了研究, 并开发出了一系列的脱硫工艺, 如湿法脱硫、电子法烟气脱硫脱硝、生物脱硫脱硝等技术。由于前两种技术具有一次性投资大, 运行成本高等缺点, 在我国经济不发达的情况下, 开发和引进有效的新型烟气脱硫技术是十分必要的。

目前, 由于气态、固态的脱硫技术受到当前技术发展的限制, 直接在气态或固态下进行脱硫具有处理比较困难、费用高、容易产生二次污染等缺点。因此, 气态或固态的硫化物转化为液态的硫化物溶液, 然后利用生物技术进行脱硫处理是较为合理的。

2.1 废气 (包括沼气) 的生物脱硫

多年来, 研究者就废气或沼气中的硫化氢去除技术展开了很多研究。1994 年, Yang 和 Allen 等曾经对利用生物滤池来去除废气中的硫化氢进行过研究。2001 年, Paul 和 Wei Zhu 研究发现, 在固定膜反应器中, 在绿色硫细菌 (GSB) 和红外光线照射的共同作用下, 废气中硫化氢被氧化为单质的硫。尽管这些技术的去除率和回收率都比较高, 但其具有规模局限性。

Janssen 开发出了一套工艺运行上比较可行的生物脱硫技术新工艺, 该工艺的基本原理是废气中的硫

化氢在高达 75bar 以上压力的作用下,被碱性溶液所吸收,生成的硫化物的水溶液接着进入生化反应器被部分氧化为单质的硫。

该工艺的特点是:(1)可以减少湿式脱硫所产生的二次污染;(2)最小的化学药品消耗;(3)在废气处理的同时又得到了硫的回收;(4)硫化氢的去除率可以达到 99.99%以上,其中单质硫的回收率也可以达到 95%~98%;(5)适用范围广,适用的 H_2S 浓度可以是 0.01%~100%(体积)。同时适用于大规模的废气处理设施。

该技术已经在世界各地得到了很好的应用,并扩大到了石油天然气的生物脱硫。

2.2 Bio-FGD 工艺

Bio-FGD是以生物硫循环理论为基础所开发的烟气生物脱硫技术,基本原理可分为三步:第一步是烟气中的二氧化硫通过水膜除尘器或吸收塔溶解于水,并转化为亚硫酸盐、硫酸盐;第二步就是在厌氧环境及外加碳源的条件下,利用硫酸盐还原菌(SRB)将亚硫酸盐、硫酸盐还原为硫化物;第三步就是在好氧反应器中利用硫杆菌的作用,将厌氧反应器中产生的硫化物氧化成单质硫;Bio-FGD工艺是具有成本低、高效率的特点,费用比湿式脱硫工艺要低 30%,高的脱硫率(高达 98%),高价值的副产品单质硫,吸收液可以全部回流利用,而且应用领域比较广。

中小锅炉的生物脱硫实验室和生产性实验研究结果表明: SO_2 吸收效率与吸收液碱度、气液接触的程度有关; COD/SO_4^{2-} 比值是影响 SO_4^{2-} 还原率的关键因素——比值为 2 时, SO_4^{2-} 的还原率在 95%以上;比值为 1.5 时, SO_4^{2-} 的还原率为 75%左右;比值为 1.0 时, SO_4^{2-} 的还原率为 60%左右。通过控制好氧气提反应器中溶解氧的大小来控制单质硫的形成: $COD:S^{2-}=1.5:1$,硫化物负荷 $2\sim 3kg/m^3\cdot d$ 的条件下,总 COD 去除率在 40%以上,硫化物的平均去除率稳定在 95%以上;在气提反应器内形成的颗粒污泥和细小粉状污泥均可以很好地去除硫化物,剩余污泥含硫 37%左右,经过浓缩、干化处理,利用污泥中的硫是可能的。该研究验证了微生物法脱硫技术的可行性,将为该技术在我国的推广应用提供理论指导和技术设备保障。烟气生物脱硫技术会以其脱硫率

高、无二次污染、投资运行费用低的优势得到大规模的推广应用。

2.3 废气同时脱硫脱氮工艺——BioDeNO_x/FGD

BioDeNO_x/FGD工艺是一套生物法同时脱氮脱硝的工艺路线,就是湿式石灰石/石膏烟气净化和 BioDeNO_x 的组合,即烟气首先在洗涤器中与含有螯合剂的石灰浆接触反应,去除废气中的二氧化硫,来实现烟气脱硫的目的;同时也能够有效去除废气中 70%以上的 NO_x。转入废水中的 NO_x 在反硝化细菌的作用下,以加入的乙醇作为电子供体而被转化为氮气,此过程可以将加入的螯合剂再生而得以重新利用,并且产生大量的副产物。该工艺的优点:低的投资成本,改造费用低,整体投资与传统的 SCR 相比,大约只有其 10%左右;对于石膏的质量没有影响;NO_x 的去除效率在 70%以上。该工艺特别适合于存在湿式石灰石/石膏烟气净化处理设施的改造工程。

3 生物脱硫技术的展望

硫在固体中的生物转化可以以碱溶等形式转化到液体或气体中,通过废水或废气等生物脱硫的形式实现固体的脱硫。

在生物硫循环中硫的转化途径理论的基础上所提出的生物脱硫的概念和技术都突破了传统理论,回顾已有的研究成果,新型生物脱硫技术的优化和应用仍有大量的工作要做。特别需要关注以下几个问题。

(1) 脱硫技术大多采用分段处理工艺,而将硫酸盐还原细菌、硫化物氧化细菌以及脱氮细菌集中在一种反应器的颗粒污泥中,使脱氮脱硫的反应全部集中在一个反应器中进行,从而使工程投资和运行成本大大降低的一体化工艺还不是很成熟,有待进一步开发。

(2) 对于废水的同时脱硫脱硝技术已经有所发现,对于同时脱硫脱硝技术的机理、工艺运行的可行性和技术经济性等方面有待进一步研究。

(3) 对于烟气的同时脱硫脱硝技术,需要在开发全生化工艺技术(BioDeNO_x/Bio-FGD)方面继续努力,进一步减少二次污染,以此达到真正清洁生产的目的。

(下转第 89 页)

4.1 实施流域管理的机构化

将流域管理机构列入国家行政管理机构系列,按照水资源权属管理与开发利用产业管理分开原则,负责流域水资源的统一管理,行使水行政管理职能。

在流域层次上建立有国家自然资源和环境管理方面的代表、区域代表和用水户代表组成的流域管理委员会,作为流域事务决策机构,对各种涉及全流域整体利益的管理事务如流域水资源和水环境容量配置及调整、工程调度方案、区域间矛盾调处和责任制约方案、河道管理重大问题、工程建设方案、流域规划、防汛抗旱、水环境管理政策、下属的流域管理机构的工作方案和经费使用方案等进行决策。对不同的决策事项设定相应的投票机制,各种代表具有决策投票权。这样可以突破派出机构的束缚,明确赋予流域管理机构行政主体的法律地位。通过能反映各方利益的整合性决策,树立流域管理机构的权力,实现流域水资源的综合管理。

4.2 实施流域直接管理的监管体制

有效的监管体制应在职能分工明确的前提下,把流域管理机构延伸到支流。在水资源管理方面,区域水资源配置、水污染防治和水资源保护职能均交由流域管理(保护)机构行使管理权力。流域管理(保护)机

构按照区域水资源和水环境容量配置方案,分解到各取水口和排污口,实施取水许可和排污许可;对各取水口、排污口进行监测、管理,并对超标取水和排污的单位与个人进行处罚;征收水权出让费和水资源费;对河道进行全面管理,对流域水工程的调度进行监管。

4.3 广开渠道,通过多种形式筹集资金

充足的资金是实施有效的流域综合管理,并能确保管理绩效的重要保障。流域管理机构除依靠政府财政外,还必须广开渠道,通过多种经营和多种形式广泛集纳社会资金,以确保流域综合管理所需要的各项资金。

总之,把对流域整体利益具有影响的职能交由流域管理(保护)机构进行管理,承担影响范围局限在区域的水资源和水环境管理,如取水后的区域供水、配水、节水、排水、污水处理和循环利用等。III

参考文献

- [1] Barbara Veale Cambridge, Ontario. Grand River Conservation Authority Watershed Planning Management: Best Practices.
- [2] 彭红霞, 面向21世界的流域管理研究, 科技进步与对策, 2002, (5).
- [3] <http://www.grandriver.ca>.
- [4] 齐学斌、刘景祥, 国外水资源管理现状与新趋向, 海河水利, 2001, (5).
- [5] Albert J.H. Janssen. Formation and colloidal behaviour of elemental sulphur produced from the biological oxidation of hydrogen sulphide. Dutch: Wageningen University publication. 1996: 71~90.
- [6] L.W. Huishoff Pol, et al. New developments in reactor and process technology for sulfate reduction. Water Science & Technology. 2001, 44 (8): 67~76.
- [7] Fernando FDZ-Polanco et al. New process for simultaneous removal of nitrogen and sulfur under anaerobic conditions. Water Science & Technology. 2001, 35(4): 1111~1114.
- [8] 杨景亮等. 两相厌氧工艺处理含硫酸盐有机废水的研究. 环境科学, 1995, 16(3): 8~11.
- [9] Derek E Chitwood, Joseph S Devinny. Treatment of mixed hydrogen sulfide and organic vapors in a rock medium biofilter. Water Environment Research. 2001, 73(4): 426~434.
- [10] Paul F Henshaw, Wei Zhu. Biological conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur in a fixed-film continuous flow photo-reactor. Wat. Res. 2001, 35(15): 3605~3610.
- [11] 曹从荣等. 荷兰烟气生物脱硫工艺. 中国环保产业. 2002, 5: 38~39.
- [12] H Dijkman et al. Biotechnology in the mining and metallurgical industries: cost savings through selective precipitation of metal sulfides. <http://www.paques.nl>. 2002.

参考文献

- [1] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- [2] D.H. Zitomer, J.D. Shrout. High-sulfate, High-chemical Oxygen Demand Wastewater Treatment Using Aerated Methanogenic Fluidized Beds. Water Environment Research. 2000, 72(1): 90~97.
- [3] P.N.L. Lens, J.G. Kuenen. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. Water Science & Technology. 2001, 44 (8): 57~66.
- [4] A.J.H. Janssen, et al. Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulfur particles. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151(1999): 389~397.

(上接第72页)

(4) 对于生物脱硫反应的生态学进行了一定的研究, 但是对于反应各环节在生态学上的定量关系和同时脱硫脱硝反应的生态学机理还不是很清楚, 因此需要在其广度和深度上继续努力。III