

硫化氢的强化分离及其 对产酸脱硫生物反应系统的影响

刘广民 任南琪 王旭 王爱杰 杜大仲 陈鸣歧
(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要 在完全混合式产酸脱硫生物系统中,利用负压抽提法强化 H_2S 的气液分离,以 NaOH 溶液吸收 H_2S 气体。抽提装置实现对 H_2S 自动、连续抽提与吸收,在 60 mm H_2O 柱负压范围分离出 H_2S 的量与抽提压力呈线性正相关。抽提作用可促进 SRB 对碳源底物的转化,显著提高硫化物的气/液比例,增加系统中硫化物的转化率。抽提后硫化物的气/液比例(摩尔比)由 0.044 上升到 0.61、分离出的 H_2S 在硫化物总生成量中的比例由 4.2% 增加到 35.6%,硫化物转化率由平均 49.4% 提高至 61.0%。抽提作用可以提高系统的硫酸盐去除率和酸碱缓冲能力,同时可以纯化和浓缩 H_2S 。

关键词 产酸脱硫 硫化氢 抽提 强化分离

Identified separation of sulfide hydrogen and its effect on an acidogenic sulfate-reducing reactor

Liu Guangmin Ren Nanqi Wang Xu Wang Aijie Du Dazhong Chen Mingqi
(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract A negative pressure hydrogen sulfide extraction method is applied to a continuous stirred tank reactor (CSTR) — acidogenic sulfate-reducing reactor. Hydrogen sulfide produced in this system is separated through the way of being adsorbed by NaOH solution. The auto-controlled apparatus could automatically extract and adsorb H_2S continuously. The experimental results showed that there is a linear correlation between the pressure and the amount of H_2S separated in the condition of 60 mm H_2O negative pressure. The functions of negative pressure extraction include accelerating the conversion rate of carbon substrate, increasing the proportion of hydrogen sulfide in gas-phase to that in liquid-phase, and increasing the conversion rate of hydrogen sulfide in the reactor as well. Comparing to non-extraction system, the proportion of hydrogen sulfide in gas-phase to that in liquid-phase increased from 0.044 to 0.61, the amount of H_2S produced increased from 4.2% to 35.6%, and sulfide conversion rate increased from 49.4% to 61.0%. Negative pressure extraction method could also increase sulfate removal rate, acid and alkalinity buffer capacity, and can purify and condense H_2S simultaneously.

Key words acidogenic sulfate reducing; hydrogen sulfide; extraction; identified separation

利用硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)处理高浓度硫酸盐废水的典型生物处理工艺有传统的厌氧消化法^[1,2]、两相^[3,4]及多级厌氧生物处理工艺^[5,6]。由于 SRB 还原硫酸盐产生的 H_2S 会对厌氧微生物活性产生抑制^[2],所以,分离 H_2S 将会对后续处理产生积极作用,并可增加对硫资源的回收利用率。但如何行之有效地达到这一目的,目前仍然是一个有待解决的技术难题。

Czako 等^[1]在厌氧接触反应器中,采用氮气循环吹脱,循环气体中的 H_2S 和 CO_2 用 NaOH 溶液吸收。Sarner^[2]在一个处理纸浆废水的厌氧消化器中采用吹脱装置成功地将 H_2S 从反应系统吹脱。Gao Yan^[3]利用二相厌氧工艺处理含高浓度硫酸盐废水

时,在酸相反应器和甲烷相反应器中间加了一个除硫化氢器,用空气吹脱 H_2S 。Kobayashi 等^[4]利用光合细菌从厌氧处理出水中去除硫化物。Buisman 等^[5]、杨景亮等^[6]、左剑恶^[7]、赵毅等^[8]、李亚新等^[9]成功地利用无色硫细菌将硫酸盐废水的还原产物——硫化物氧化为单质硫。

基金项目:国家“863”高技术研究发展计划项目(2002AA601310);国家自然科学基金资助项目(50208006)

收稿日期:2003-09-14;修订日期:2004-03-30

作者简介:刘广民(1965~),男,副教授,博士,研究方向:水、土壤污染生物-物化修复技术。

E-mail: liuguangmin@vip.sina.com

目前, H_2S 的分离与处置方法存在一定不足。维持氮气吹脱装置正常有效工作有一定难度, 且需要经常补充氮气^[1]。用空气吹脱后的污水含有一定溶解氧, 会对后续产甲烷相中产甲烷菌产生抑制且动力消耗较大。利用光合硫细菌或无色硫细菌氧化污水中硫化物时, 因产生的单质硫与污泥混在一起使回收工艺复杂、分离困难而限制了其应用。

本文作者采用负压抽提方法, 对完全混合式生物膜产酸脱硫反应器中 H_2S 进行抽提, 气体用 NaOH 溶液吸收, 达到了强化分离 H_2S 的目的。抽提装置实现了自动控制, 可连续进行抽提与吸收。目前, 关于此项内容的研究国内外未见报道。本文的研究是课题组“生物-物化法硫酸盐污水资源化”三步曲(指硫酸盐还原、硫化氢分离和硫化物氧化为单质硫三阶段)的第二步——硫化物的分离、纯化与浓缩。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置及控制流程

试验装置主要由连续流产酸脱硫反应器、抽提压力调节控制、负压控制及气体吸收 4 部分组成(图 1)。产酸脱硫反应器采用利于气体释放的专利设备 CSTR 型反应器形式^[10], 总容积 22.0 L, 有效容积 9.7 L, 通过加入活性炭填料方式增加生物量和减少污泥流失。活性炭为颗粒状, 粒径 0.3 ~ 0.5 mm, 比重 1.41 g/cm³, 堆密度 0.54 g/cm³, 加入活性炭 2.2 L。反应器外侧缠绕加热控制装置保持温度(35 ± 1)。

图 1 的工艺流程是: 连续流完全混合搅拌槽式反应器内进行产酸发酵和还原硫酸盐还原, 并产生大量硫化氢和二氧化碳气体。负压罐内的压力始终维持在一定负压范围。随着反应器中硫化氢和二氧化碳气体不断增多, 产生的压力逐渐增加, 自动控

制系统会启动负压系统工作, 导致反应器中的硫化氢和二氧化碳气体流向吸收瓶, 吸收瓶中盛有 NaOH 溶液, 将抽提出的 H_2S 和 CO_2 气体吸收。

试验用水采用废糖蜜加硫酸钠人工配制, 加 $NaHCO_3$ 调节进水碱度。本文作者保持进水 COD 浓度 7500 mg/L、 SO_4^{2-} 浓度 2500 mg/L 左右, HRT = 8.7 h, 考察抽提作用对 H_2S 的分离效果和反应系统的影响。

1.2 分析指标和分析方法

COD 采用重铬酸钾法^[11], pH、碱度采用酸度计测定及电位滴定法^[11], S^{2-} 采用硫离子选择电极沉淀滴定法^[11], SO_4^{2-} 采用浊度法^[12], 液相末端产物采用气相色谱法(氢火焰检测器, 填充柱, 填料 GDX-502 树脂)。

2 试验结果与讨论

2.1 抽提压力(负压)对 H_2S 分离效果的影响

保持 HRT、进水 COD 浓度和硫酸盐浓度不变, 通过抽提压力的调节控制, 改变反应器内抽提压力(负压)。抽提前, 反应器内气体压力等于大气压力加上吸收瓶内吸收管伸向液面下的液柱压力。抽提平衡后, 反应器内气体压力等于大气压力减去吸收瓶内吸收管伸向液面下的液面高度。抽提后气体压力的降低必然改变 H_2S 在液相和气相中的分配平衡, 使 H_2S 向气相中转移速率加快。抽提压力与分离出的 H_2S 量的关系见图 2。可见, 在所设定压力范围内抽提压力与分离出的 H_2S 量呈线性正相关, 相关系数 $R^2 = 0.9795$ 。图 2 中压力等于 20 mm H_2O 柱的点代表不进行抽提时 H_2S 的日产量, 仅为 14.15 mmol/d。直线斜率的值代表每增加 1 mm H_2O 柱抽提压力, H_2S 日产量在原基础上提高约 3.53 mmol/d。

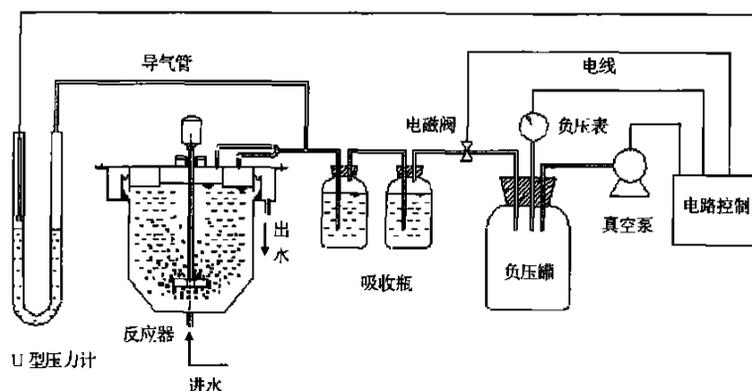


图 1 反应器装置及抽提控制示意图

Fig. 1 Extraction apparatus and sulfate-reducing reactor

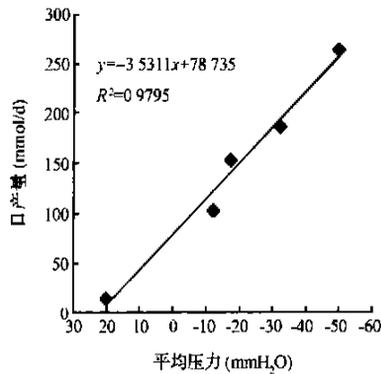
图2 抽提压力与分离出 H₂S 量的关系

Fig. 2 Correlation of extraction pressure and hydrogen sulfide production

2.2 抽提对硫化物气/液分配的影响

试验在抽提压力(负压) - 10 mm 至 - 60 mm H₂O 水柱范围内,就抽提作用对硫化物气/液分配的影响进行了比较分析(图3)。明显看出,抽提后(图3中 II 段)硫化物的气/液比、分离出的硫化氢占生成硫化物的百分比和总硫转化为气体硫化氢的转化率都比抽提前(图3中 I 段)显著增加,三者抽提前后的变化依次为:由 0.044 到 0.61 (摩尔比)、由 4.2 % 到 35.6 % (摩尔百分数)、由 2.1 % 到 22.0 % (摩尔百分数)。

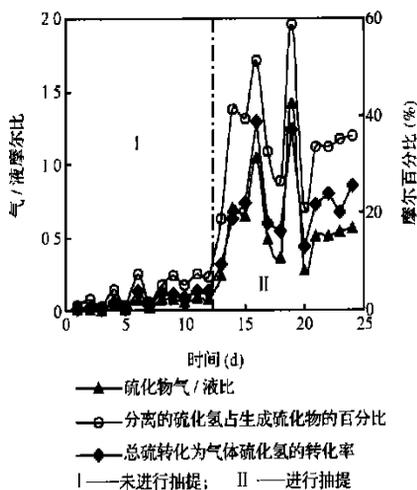


图3 抽提作用对硫化物气/液分配的影响

Fig. 3 Effect of extraction on the proportion of H₂S in gas to that in liquid

作者认为,转移到气相中的 H₂S 被吸收液吸收,实现了硫化物的气液分离。如果吸收液中 NaOH 纯度较高,则吸收后的硫化物纯度必然也高,所以,抽提并吸收 H₂S 的过程也可看作是一个纯化硫化物的过程。另外,吸收液的体积要远远小于反

应器的进水体积(污水体积),吸收液中硫化物浓度远远高于反应液中(或污水中)硫化物浓度,抽提并吸收 H₂S 的过程同时是对硫的浓缩过程。本研究中,每天更换一次吸收液,吸收液中硫化物平均浓度为 190.6 mmol/L,是反应液中硫化物平均浓度 10.2 mmol/L 的 18.7 倍。如果吸收液中硫化物达到饱和吸收,浓缩倍数会进一步提高。反应器每天进水量为 26.7 L,而吸收液的体积为 0.8 L,吸收液体积只占进水体积的约 3 %,可见,浓缩效果显著。

2.3 抽提作用对硫化物转化率的影响

SRB 将 SO₄²⁻ 还原为 S²⁻ 的过程经过若干中间步骤产生若干中间产物^[13],根据研究目的,作者只研究 SO₄²⁻ 和 S²⁻。抽提作用对 SO₄²⁻ 去除率(还原率)和硫化物转化率的影响如图 4 所示。可以看出,抽提作用对 SO₄²⁻ 去除率有一定影响,对硫化物转化率(指气、液中硫化物之和占进水总硫的摩尔百分比)影响显著。SO₄²⁻ 去除率由抽提前平均 79.0 % 略升为抽提后平均 82.2 %,硫化物转化率由平均 49.4 % 提高到平均 61.0 %。

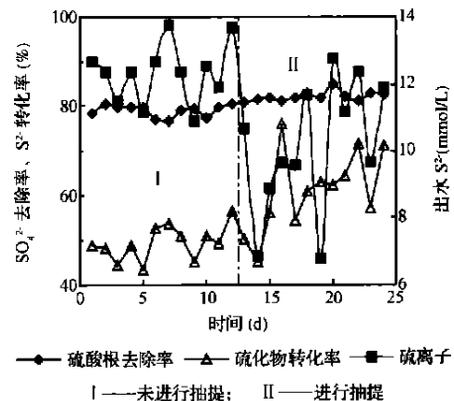


图4 抽提对硫酸盐去除率、硫化物转化率及出水硫化物的影响

Fig. 4 Effect of extraction on sulfate removal, sulfide conversion rate and sulfide in effluent

关于抽提作用为何会使硫化物转化率提高的理论问题有待进一步研究。

2.4 抽提作用对出水 pH 值和碱度的影响

图 5 给出了抽提作用对反应器出水 pH 值和碱度的影响情况。抽提前后,pH 值由平均 6.68 略升为平均 6.82,碱度由平均 3858.3 mg/L 升为 4147.5 mg/L,pH 值和碱度的升高是由于 H₂S 被抽出反应系统导致。

2.5 抽提作用对液相末端产物的影响

从抽提作用对液相末端产物的影响结果(见图 6)

可以看出,抽提作用促进了系统中乙醇的转化,抽提前乙醇含量是 210 ~ 360 mg/L (平均 290.36 mg/L),抽提使乙醇含量急剧降低,抽提 3 d 后,乙醇含量降为零。抽提后乙酸和丁酸含量有明显升高趋势,丙酸和戊酸的含量无明显变化,乙酸和丁酸含量分别由平均 1289.38 mg/L 升为 1785.18 mg/L、由平均 397.12 mg/L 升为 647.06 mg/L。

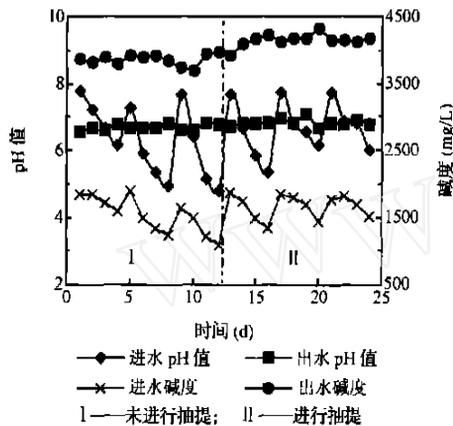


图 5 抽提对 pH 值和碱度的影响

Fig. 5 Effect of extraction on values of pH and alkalinity

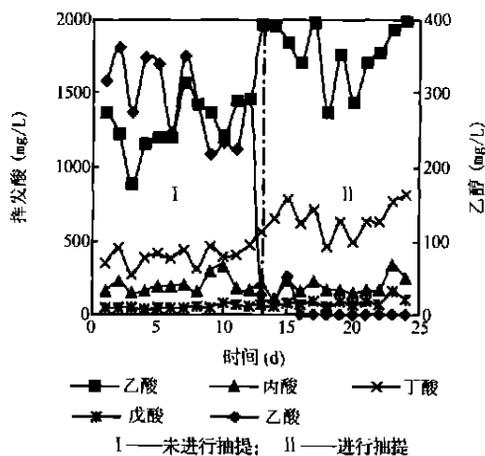


图 6 抽提对液相末端产物的影响

Fig. 6 Effect of extraction on terminal production of liquid-phase

在产酸脱硫生物反应系统中,SRB 将硫酸盐还原的同时将产酸菌的发酵产物乙醇转化为乙酸^[14],反应系统中乙醇和乙酸含量的变化可以反映出 SRB 的活性。抽提后乙醇含量迅速降低和乙酸含量的增加都说明抽提作用提高了 SRB 的活性,增加了 SRB 对底物的利用能力。

3 结论

(1) 通过抽提作用并配合 CSTR 型生物膜反应

器能够对产酸脱硫系统还原的 H_2S 进行有效的强化分离,同时实现硫化物的浓缩与纯化。

(2) 在一定负压范围内分离出的 H_2S 的量与抽提压力呈线性正相关。本研究中,每增加 1 mm H_2O 柱抽提压力,分离出 H_2S 的量在原基础上增加约 3.53 mmol/d。

(3) 通过抽提作用实现 H_2S 的强化分离可以显著提高硫化物的转化率和硫化物在气/液中的比例,同时使产酸脱硫反应系统中 SO_4^{2-} 的去除率、pH 值和碱度值略有提高。

(4) H_2S 的强化分离可使 SRB 的活性提高,加快 SRB 对碳源底物的转化速率。

参考文献

- [1] Czako L., et al. Biological sulfate removal in the acidic phase of anaerobic digestion. Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion (Poster-papers), Bologna, Italy, 1988
- [2] Sarner E. Anaerobic Treatment, A Grow-up Technology. Aquatech 86, Amsterdam, 1986
- [3] Gao Yan. Anaerobic digestion of high strength wastewaters containing high levels of sulphate. Doctoral Thesis. Unit of Newcastle upon Tyne, U. K., 1989
- [4] Kobayashi H. A., et al. Sulphate removal in an upflow packed bed reactor. Wat. Res., 1983, 17: 597 ~ 602
- [5] Buisman C. T., G. Lettinga. A new biotechnological process for sulphide removal with sulphur production. Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion (Poster-papers), Bologna, Italy, 1988
- [6] 杨景亮,左剑恶,胡纪萃. 两相厌氧工艺处理硫酸盐有机废水的研究. 环境科学, 1995, 6(3): 8 - 11
- [7] 左剑恶. 含硫酸盐高浓度有机废水处理新技术研究[博士学位论文]. 北京:清华大学, 1995
- [8] 赵毅,杨景亮,任洪强,等. 含硫酸盐高浓度有机废水生物处理技术. 中国环境科学, 1999, 19(3): 281 ~ 284
- [9] 李亚新,苏冰琴. 硫酸盐还原菌和酸性矿山废水的生物处理. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(5): 1 ~ 11
- [10] 任南琪. 一体化有机废水处理产酸发酵设备. 中国专利: 98240801.3, 1998
- [11] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京:中国环境科学出版社, 1989
- [12] 美国公共卫生协会编著. 水和废水标准检验方法(第 15 版). 北京:中国建筑工业出版社, 1985
- [13] Drake H. L., Akagi J. M. Dissimilatory reduction of bisulfate by *Desulfovibrio vulgaris*. J. Bacteriol., 1978, 103: 741 ~ 744
- [14] 刘广民,任南琪,杜大仲,等. 基于底物利用水平的产酸脱硫系统生态特征. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(1): 20 ~ 23