

生物燃气生物脱硫技术研究进展*

徐 瑛^{1,2} 孙永明^{1**} 袁振宏¹ 孔晓英¹ 李连华¹

¹中国科学院广州能源研究所 广州 610041

²中国科学院大学 北京 100049

摘 要 生物燃气具有清洁、高效、安全和可再生四大特征,在替代和补充天然气方面具有巨大潜力,正成为我国新能源战略的拓展方向之一。生物燃气的高值利用是推进产业化应用的重点,脱硫环节直接影响设备运行、产品品质和工程质量。与传统的脱硫工艺相比,生物脱硫具有效率高、无二次污染、处理成本低等优点,是新的研发热点和产业化应用方向之一。本文综述了生物燃气生物脱硫的基本原理、主要菌种、工艺过程、工程案例等最新研究与应用情况。重点对化能营养型硫细菌的生理生化特性及其脱硫性能进行了综合比较分析,并对它们基于生物洗涤塔原理的两段式沼气脱硫工艺的应用案例进行剖析。最后,对我国发展生物脱硫技术和工程应用提出了深入研发高效工艺、实现生物燃气产业化的建议。图2 表3 参38

关键词 生物燃气;生物脱硫;硫化氢;脱硫菌;脱硫工艺;生物燃气工程

CLC Q939.97 : X172

Review of biogas bio-desulfurization process*

XU Ying^{1,2}, SUN Yongming^{1**}, YUAN Zhenhong¹, KONG Xiaoying¹ & LI Lianhua¹

¹ Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract With the advantages of cleanliness, efficiency, safety, and renewability, biogas as an alternative and complementary natural gas is becoming the new direction of energy development strategy of China. Biogas desulfurization is one of the key points for biogas high-value utilization and industrial application. The desulfurization process directly impacts equipment operation, product quality and engineering quality. Compared with the traditional desulfurization process, bio-desulfurization has high efficiency, no secondary pollution and low cost, therefore a research hot spot and industrial application for biogas desulfurization. This paper reviews the basic principles of bio-desulfurization, main effective bacteria, desulfurization process, project cases and the latest research and application. The major emphasis of this review is the comparison analysis of the physiological and biochemical characteristics of chemotrophic bacteria, and their desulfurization performance. It also lays emphasis on the application case of two-stage biogas desulfurization process based on the bioscrubber. At last, this review puts forward suggestions on development of bio-desulfurization technology and industrialization in China, including making further technological innovation, doing in-depth research of bio-desulfurization process, as well as increasing the number and expanding scale of engineering applications.

Keywords biogas; bio-desulfurization; hydrogen sulfide; desulfurization bacteria; desulfurization process; biogas engineering

能源危机的日益加剧正成为困扰人类持续发展的难题,人们对可再生能源的需求越来越迫切。我国可用于生产生物燃气的资源丰富,根据技术经济性可转化当量沼气约1 990亿m³,折合当量天然气1 200亿m³,潜力巨大^[1]。

沼气中的硫化氢对反应装置腐蚀严重,脱硫是其高值化利用的关键环节之一。传统的湿法脱硫可连续运行,能适用于气体处理量大和硫化氢含量高的工程,但废水处理难、运行成本高等问题影响其产业化应用。干法脱硫常用于低含硫

气体的精脱过程,但硫容相对较低、废弃脱硫剂的二次污染等问题也成为产业发展的瓶颈。

生物脱硫不需催化剂、无二次污染、效率高、处理成本低、且可回收单质硫,是目前生物燃气高值化利用的研究热点及生物燃气产业化发展重点。本文主要对生物脱硫原理、脱硫菌种、生物脱硫过程和工艺以及生物脱硫工程应用进行综述和讨论。

1 生物脱硫原理

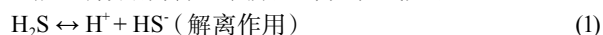
生物脱硫(Bio-desulfurization)技术是20世纪80年代发展起来的新技术。大部分的脱硫微生物在有氧条件下,利用自然界硫循环过程的微生物群落的作用,通过控制氧化还原电位(ORP)和溶解氧浓度(DO),将还原态硫(H₂S)氧化为高价态硫(S⁰、SO₄²⁻)^[2]。图1描述了硫细菌在硫循环中的作用^[3]。

收稿日期 Received: 2013-11-04 接受日期 Accepted: 2014-01-03

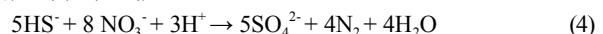
*国家科技支撑计划项目(2011BAD15B02)和中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-304-1)资助 Supported by the Sci-tech Pillar Project of China (2011BAD15B02), and the Key Program of the Chinese Academy of Sciences (KGZD-EW-304-1)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: sunym@ms.giec.ac.cn)

生物脱硫菌的有氧脱硫主要分为硫化氢溶解—微生物吸收—微生物分解转化3个阶段^[4], 方程式如下:



但也有一些化能自养菌(如*Thiobacillus denitrificans*)的脱硫可在无氧条件下进行, 以 NO_3^- 等作为电子受体完成 H_2S 的氧化^[5], 方程式如下:



生物脱硫是基于自然过程的脱硫技术, 原理简洁, 具有绿色、清洁的特点, 可在探索和开发持续替代的可再生能源中应用。

2 脱硫菌种

从20世纪80年代至今, 新的脱硫菌不断被发现, 研究者对其生长特性、应用环境、群落多样性、部分脱硫菌的全基因组等进行了研究。

脱硫菌包括化能营养型硫细菌和光能营养型硫细菌。化能营养型硫细菌生长条件范围广, 大部分是以无机物(H_2S 和其他低硫化物)为能量的专性化能自养微生物, 生长在pH中性、中温、有氧条件下。但也有部分化能营养型硫细菌分别具有嗜酸^[6]、耐碱^[7]、嗜高温^[8]、嗜低温^[9]特性, 能够以有机物(如酵母提取物^[10])为碳源或在无氧条件下以硝酸盐等^[11]作为电子受体, 此类菌属于兼性营养型菌种。光能营养型硫细菌(如*Chlorobium limicola*)在厌氧、光照和 CO_2 存在的条件下氧化 H_2S ^[12], 但由于氧化过程出现的单质硫使装置透光率明显下降, 无法进行产业化应用。化能营养型硫细菌主要包括6个属: 硫杆菌属(*Thiobacillus*)、硫化叶菌属(*Sulfolobus*)、微小杆菌属(*Microbacterium*)、大单孢菌属(*Macromonas*)、卵硫菌属(*Thiovulum*)和硫螺菌属(*Thiospira*), 常泛称为无色硫细菌(Colorless sulfur bacteria, CSB)。表1列举了几种代表性的脱硫菌特性, 包括菌种的最适pH、最适温度、细胞类型、形态及单质硫排放等, 大部分菌种是革兰氏阴性杆菌, 且部分菌种在工业上能将单质硫排出细胞外, 有利于应用于连续脱硫过程。

Kantachote等从橡胶厂废水中分离出一株高 H_2S 去除率(86.7%)的菌株, 命名为*Alcaligenes faecalis* T307。它可以在有氧或无氧条件下利用硫代硫酸钠提供的能量生长。实验证明, 当硫化物或硫代硫酸盐存在时, 菌株T307自养好氧生长。当底物中存在酵母提取物、蛋白胨、尿素和明胶时, 菌株T307异养好氧生长。相对化能自养和兼性营养生长, 异养条件更利于T307生长^[10]。

Sorokin DY等从THIOPAQ反应器中分离鉴定出一种新型耐碱硫化菌。经系统发育树分析, 该菌为*Sulfurospirillum (Epsilonproteobacteria)*的新种, 命名为*Sulfurospirillum alkalitolerans*。该菌是硫化物/硫氧化优势菌种, 它利用硫代硫酸钠、单质硫、砷酸盐和富马酸盐等作为电子受体, 最适pH为8.5^[13]。

Kobayashi T等鉴定了硫氧化微生物功能团(Microbial mats)的结构、生化性质, 也首次报道了非海洋环境下丝状硫的产生。研究发现*Halothiobacillus neapolitanus*和*Sulfurimonas denitrificans*这两种菌对反应器中硫氧化和单质硫的产生具有关键作用。结果证实, 菌群微生物功能团的位置影响了群落性质、细胞密度、氧化硫化物的活性, 靠近发酵液的微生物功能团具有更高的硫氧化活性^[14]。

Muyzer G等进行了“*Thioalkalivibrio sulfidophilus*” HL-EbGr7菌的全基因组测序。该菌种是专性化能自养、嗜盐嗜碱硫氧化菌, 属于 γ -变形菌属。在一个全规模的生物反应器的实验证明, 该菌是优势菌种, 可持续地将沼气或工业废气中的硫化物去除^[15]。

研究者对化能营养型硫细菌的生理生化特性及其脱硫性能已经进行了大量的研究。氧化硫硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌、排硫硫杆菌、脱氮硫杆菌等已经被应用于各类实验规模的沼气脱硫过程。混合菌群具有高微生物量、高活性等特性, 在生物脱硫方向也极具研究价值。但是, 利用菌种相似的生长条件制作高效混合菌剂, 研究混合菌群的相互协同作用并用于脱硫的研究还未见报道。

3 生物脱硫过程及工艺

调控脱硫过程及工艺参数可提高脱硫效率, 降低运行

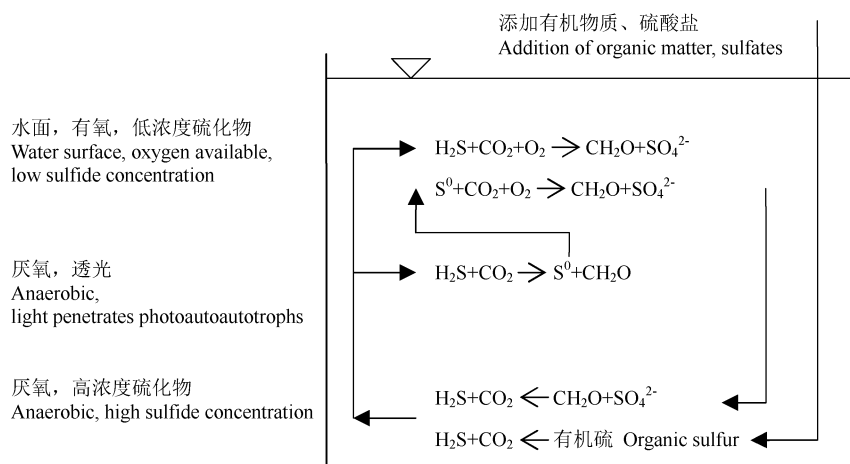


图1 硫细菌在硫循环中的作用(根据文献[3]整理)。

Fig. 1 Cycling of sulfur in a sulfuretum (Adapted from reference[3]).

表1 几种氧化H₂S和其他低硫化物的菌种

参数		菌种 Microorganism						
Condition	<i>Thiobacillus thioparus</i> LV43 ^[6]	<i>Thiobacillus denitrificans</i> T ¹⁰ [7]	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> ^[6]	<i>Thermothrix azorensis</i> ^[6]	<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> ^[18]	<i>Alcaligenes faecalis</i> T307 ^[10]	<i>Thiomicrospira arctica</i> ^[9]	<i>Sulfurospirillum alkalitolerans</i> ^[1]
最适pH Optimum pH	7.5	6.9	2.0-3.5	7.0-7.5	6.3-7.1	7.0	7.3-8.0	8.5
最适温度 Optimum temperature (θ/℃)	28	29.5	28-30	76-78	28-32	25-30	11.5-13.2	-
细胞类型 Cell type	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative	革兰氏阴性 Gram-negative
运动性 Motility	运动 Motile	端生鞭毛运动 Motile by means of polar flagella	-	运动 Motile	不运动 Non-motile	不运动 Non-motile	运动 Motile	运动 Motile
形态 Shape (l/μm)	杆菌 Rod (0.9-1.8)	杆菌 Rod (0.5-0.8 × 1.5-2.0)	杆菌 Rod (0.5 × 1.1-2.0)	杆菌 Rod (0.3-0.8 × 2-5)	杆菌 Rod (0.5-1.2 × 0.7-2.2)	杆菌 Rod (0.5 × 0.9)	杆菌 Rod (0.5-0.6 × 1.2-1.5)	杆菌 Comma-to-rod (0.5-0.7 × 1.2-2.5)
营养型 Trophy	专性能自养 Obligate chemoautotroph	专性能自养 Obligate chemoautotroph	专性能自养 Obligate chemoautotroph	专性能自养 Obligate chemoautotroph	专性能自养 Obligate chemoautotroph	兼性能自养 Mixotroph (facultative chemoautotroph)	专性能自养 Obligate chemoautotroph	兼性能自养 Mixotroph (facultative chemoautotroph)
能量来源 Examples of energy source	硫代硫酸盐、硫化物 Thiosulfate, tetrathionate, thiocyanate, hydrogen sulfide, elemental sulfur	硫代硫酸盐、连四硫酸盐、硫氰酸盐、单质硫 Thiosulfate, tetrathionate, thiocyanate, hydrogen sulfide, elemental sulfur	硫化氢、连多硫酸盐、单质硫 hydrogen sulfide, polythionate, elemental sulfur	硫代硫酸钠、连四硫酸盐、硫化氢、单质硫 Sodium thiosulfate, tetrathionate, hydrogen sulfide, c	硫代硫酸钠、连四硫酸盐、硫化物 Sodium thiosulfate, tetrathionate, hydrogen sulfide	硫代硫酸盐、硫化物、酵母提取物、蛋白胨、尿素、明胶 Thiosulfate, yeast extract, peptone, urea, gelatin	硫代硫酸盐、连四硫酸盐、单质硫 Thiosulfate, tetrathionate, elemental sulfur	硫代硫酸盐、单质硫、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、砷酸盐、富马酸盐 Thiosulfate, elemental sulfur, sulfide, nitrate, nitrite arsenate, fumarate
氧需求 Oxygen requirement	专性好氧 Strictly aerobic	兼性厌氧 Facultative anaerobe	专性好氧 Strictly aerobic	专性好氧 Strictly aerobic	专性好氧 Strictly aerobic	兼性厌氧 Facultative anaerobe	专性好氧 Strictly aerobic	专性厌氧 Strictly aerobic
单质硫排放 Sulfur deposit	排出 Extracellular	-	-	细胞内 Intracellular	排出 Extracellular	排出 Extracellular	排出 Extracellular	细胞内 Intracellular

成本。目前常用的脱硫工艺有厌氧发酵工艺脱硫和生物脱硫反应器脱硫等。厌氧发酵工艺脱硫通过厌氧发酵底物性质或气体组份的研究实现原位脱硫,厌氧发酵产气与气体脱硫在一个装置内,从而达到一步脱硫的目的。生物脱硫反应器通过工艺参数(如温度、pH、进气流量、 H_2S 负荷率等)的研究,实现在生物反应器内高效脱硫的目的。生物反应器脱硫率高,工艺更易控制,已被应用于工程。

3.1 厌氧发酵工艺脱硫

Peu Pascal等以来自农场、城市污水处理厂、农产品厂和城市垃圾的37种不同原料为底物,建立了一个基于每种原料的硫含量、生化产甲烷潜力和生化产气潜力来预测沼气中的 H_2S 含量的模型。研究结果显示,当原料中碳硫比达最小值40时,沼气中 H_2S 浓度小于2% (V/V)^[19]。

Diaz I等研究了分别将氧气、空气、硝酸盐通入发酵罐对 H_2S 脱除的影响。该研究是在一个200 L发酵罐内,中温、空床停留时间(EBRT) 20 d、供应氧为 $0.25\text{ N m}^3\text{ m}^{-3}$ 原料的条件下,可将 H_2S 含量由 $15\ 811\text{ N mg m}^{-3}$ 脱除至低于 400 N mg m^{-3} ;供应空气 $1.27\text{ N m}^3\text{ m}^{-3}$ 原料的条件下,可使最终 H_2S 含量降至 55 N mg m^{-3} ,去除率达99%。在微氧条件下,COD去除率、挥发性固体降解及甲烷产量不受影响。但由于空气的引入导致稀释作用,沼气中甲烷浓度降低;硝酸盐的添加不影响 H_2S 的去除效果^[20]。

Moestedt Jan等在25个工业沼气发酵罐内,利用实时荧光定量核酸扩增检测qPCR技术追踪官能异化的亚硫酸盐还原酶基因,研究运行参数和底物种类对硫酸盐还原菌的影响,以此使 H_2S 产量最小化。研究表明,氮气浓度的升高和硫酸盐浓度的降低可导致硫酸盐还原菌浓度下降^[21]。因此,为控制 H_2S 产量,应增加反应器内的氮气含量,减少硫酸盐浓度。

3.2 生物反应器脱硫

目前,用于生物脱硫的反应器主要有3种^[12]:生物洗涤塔、生物滤池、生物滴滤塔(图2)。

生物洗涤塔脱硫分为两个过程:溶液吸收和溶液里 H_2S 的生物氧化。生物滤池和生物滴滤塔相似,是一个气液固三相反应器;不同的是生物滤池中生物相和液相都是不流动的,而生物滴滤塔液相的营养溶液循环流过填充床。通常,生

物滤池用来处理气体量大、 H_2S 浓度低的沼气;生物滴滤塔处理气体量小、 H_2S 浓度高的沼气。表2列举了几种生物反应器脱硫工艺参数,主要有进气流速、硫化物负荷、EBRT、温度、pH值、溶解氧浓度、微生物菌种、生物氧化产物等,影响生物脱硫反应器效率的参数较多,要达到最优的脱硫效果,必须结合实际综合考虑各参数的影响。

Baspinar AB等在一个 5 m^3 连续流生物洗涤塔内,用混合有硝酸盐/亚硝酸盐作为电子受体的活性污泥,进行沼气脱硫实验。设置的参数为沼气流量 $5\text{--}25\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$,废水流量为 $2.5\text{--}15\text{ m}^3/\text{h}$,单位容积硫化物负载率(S^2)为 $2\text{--}22\text{ kg m}^{-3}\text{ d}^{-1}$ 。实验观察到当废水/沼比为2-3,EBRT 10 min时, H_2S 去除率最大。同时,实验还发现,氮(以硝酸盐/亚硝酸盐形式)的降解与 H_2S 的氧化成正比。当容积硫化物负载率为 $2\text{--}4\text{ kg m}^{-3}\text{ d}^{-1}$ 时,沼气中 H_2S 去除率大于95%^[22]。实验结果表明,可以在工业废水处理系统中耦联生物脱氮和脱硫过程。

Chaiprapat S等研究了EBRT、空气混合率对 H_2S 去除率的影响,及生物滤池中 H_2S 去除的反应动力学。研究发现 H_2S 去除率随EBRT和空气混合率的增加而增加。沼气空气比为1:4,EBRT为160 s时,系统 H_2S 平均去除率分别达到94.7%。在动力学研究中,生物滤池可达到 $256.4\text{ g m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ 的最大去除能力^[23]。反应床中溶液的种类影响了微生物的优势菌种。该系统在 H_2S 去除的同时也可回收母液中的硫酸用于废水中橡胶颗粒的凝固。但是由于实验中沼气浓度被稀释,不利于应用于实际工程。

Soreanu G等在一个12 L的厌氧生物滴滤塔内,以 H_2S 去除率(%)和 H_2S 负荷率($\text{g m}^{-3}\text{ d}^{-1}$)作为评价标准,研究两个独立变量(H_2S 浓度和沼气流量)对 H_2S 去除过程,并进行建模和优化。实验设置 H_2S 浓度和沼气流量分别为 $2\ 000\text{--}4\ 000\text{ ppmv}$ 和 $10\text{--}70\text{ L/h}$ 间的变量。实验建立了同时满足最大化 H_2S 去除率和 H_2S 负荷率的模型^[24]。在实验条件下,尽管已经证明沼气流量和 H_2S 浓度是控制脱硫反应的关键因素,但该模型推测 H_2S 浓度对其去除率的影响更为关键,具有应用价值。

鼓泡塔反应器(Bubble column reactor)基于生物洗涤器原理,也可用于生物脱硫。Kobayashi T等研究了鼓泡塔和消化器之间沼气的循环率对脱硫的影响。研究观察到快速的沼

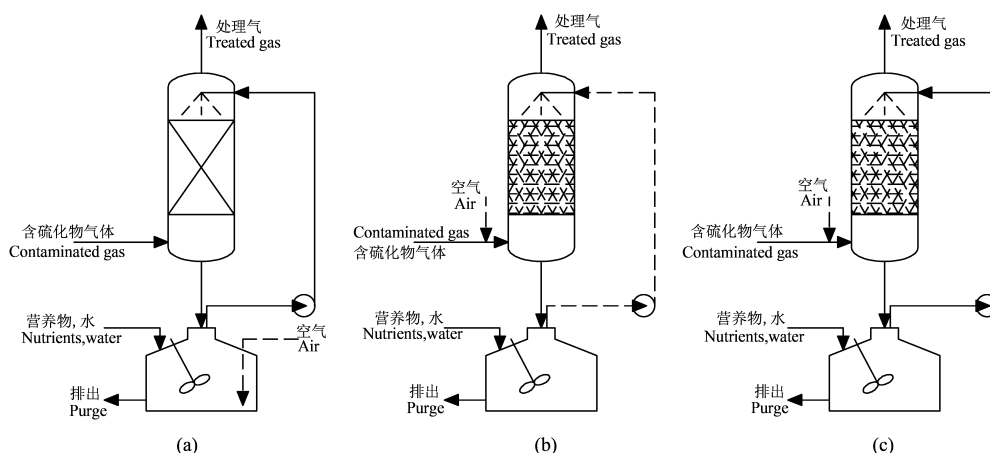


图2 3种生物脱硫系统——生物洗涤塔(a)、生物滤池(b)和生物滴滤塔(c)(根据文献[12]整理)。

Fig. 2 Systems for removal of H_2S : (a) bioscrubber; (b) biofilter; (c) biotrickling filter (Adapted from reference[12]).

表2 常用的生物脱硫反应器工艺参数
Table 2 Parameters of the usual bio-desulfurization reactors

反应器类型 Bioreactor type	规模 (体积) Scale (Bed volume, V/L)	填料 Packing	接种物 Innoculation	进气H ₂ S负荷 Inlet S loading (S ²⁻ , V/g m ⁻³ h ⁻¹)	进气流速 Gas flow rate (v/L h ⁻¹)	去除率 Removal efficiency (r/%)
生物洗涤塔 Bioscrubber ^[27]	实验室规模 Laboratory (1.3)	聚丙烯鲍尔环 Polypropylene pall rings	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	90	120	> 99
生物洗涤塔 Bioscrubber ^[28]	中试规模 Pilot (2400)	-	活性污泥 Activated sludge	83-166.7	5000-25000	> 95
生物洗涤塔 Bioscrubber ^[29]	实验室规模 Laboratory (2)	聚氨酯 (PU) 泡沫 Polyurethane foam	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	8.0	30	> 97
生物滤池 Biofilter ^[30]	实验室规模 Laboratory (11.8)	泥炭纤维+营养合成材料 Peat fiber + nutrition synthetic materials (UP20)	泥炭 Peat	0-26	500	80-100
生物滤池 Biofilter ^[31]	中试规模 Pilot (58)	聚氨酯 (PU) 泡沫 Polyurethane foam	活性污泥 Activated sludge	94-187	14000	90-98
生物滤池 Biofilter ^[23]	实验室规模 Laboratory (0.6)	椰子纤维 Coconut fiber	厌氧污泥 Anaerobic sludge	6	6.7-26.7	79-87
生物滴滤池 Biotrickling filter ^[32]	实验室规模 Laboratory (1.2)	聚乙烯环 Polyethylene rings	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	240	2.4	100
生物滴滤池 Biotrickling filter ^[33]	实验室规模 Laboratory (1)	聚氨酯 (PU) 泡沫 Polyurethane foam	<i>Thiobacillus thioparus</i>	14.9-55.0	24	79.80-99.8
气升式反应器 Air-lift reactor ^[34]	实验室规模 Laboratory (0.35)	-	混合菌群 Flora	246	12	> 97.8
生物膜气升 悬停反应器 Biofilm airlift suspension reactor ^[26]	实验室规模 Laboratory (4.2)	玄武岩颗粒 Basalt particles	<i>Thiobacillus thioparus</i> TK-1	154	1.27	100

表3 几种脱硫工艺比较
Table 3 Comparison of some desulfurization processes

工艺名称 Technology	工艺过程 Process	优点 Advantage	缺点 Disadvantage
厌氧发酵工艺脱硫 Desulfurization in anaerobic fermentation process	在厌氧发酵罐中完成脱硫过程 Desulfurization completed in anaerobic fermentor process	无需添加反应装置, 成本低 Without adding a reactor; low cost	既要维持厌氧状态, 又必须在发酵罐中提供 氧气; 工艺控制复杂, 很难实现两者耦合, 且具有一 定的安全隐患 Complex process control; certain security risk
生物滤池 Biofilter	生物相及液相不流动即完成脱硫 过程 Desulfurization completed without flowing of bio-phase and liquid phase	高孔隙率, 高缓冲能力; 高养分有效性和高持水量过滤层利于目标微 生物生长 High porosity; high buffering capacity High nutrient availability and high moisture retention capacity of the filter layer conducive to bacteria growth	填料需定期更换; 滤料易堵塞影响处理效果; 沼气中混入O ₂ 具有一定安全隐患 Filler needing regular replacement; filter easy to be clogged; O ₂ mixed in the biogas; certain security risk
生物反应器 脱硫 Desulfurization in bioreactor	生物滴滤池 Biotrickling filter	同时完成H ₂ S吸收和降解过程 Simultaneous H ₂ S absorption and degradation processes	可处理负荷较高的H ₂ S Being able to treat high loading H ₂ S
	生物洗涤塔 Bioscrubber	H ₂ S在喷淋塔液相吸收过程及在 曝气池被硫细菌生物氧化过程 H ₂ S absorbed in the scrubber and bio-oxidated by sulfur bacteria in the aeration tank	未在沼气中引入O ₂ , 主要产物为S ⁰ ; 工艺净化效率高, 适应范围广; 不产生二次污染 O ₂ not introduced in the biogas; S ⁰ as the main product; high purification efficiency; adaptable to a wide range; no secondary pollution

气循环率对 H_2S 去除率有促进作用,且可促进 O_2 传质,并最终将 H_2S 氧化为硫酸盐。在实验过程中,硫氧化细菌保持活力。连续实验和批次实验的比较说明 H_2S 的气液传质率是反应器中生物脱硫的限速步骤^[25]。因此,为优化脱硫过程,需提高 H_2S 的传质效率。

生物膜气升悬停反应器(Biofilm airlift suspension reactor)是一种新型脱硫生物反应器,Moghanloo GMM等在该反应器内利用*Thiobacillus thioparus* TK-1菌脱除 H_2S ,研究生物膜的形成和进气负荷率变化的关系。反应器保持温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $\text{pH } 7$ 不变,利用玄武岩作为载体。当进气负荷率(S^2)为 $4.8\text{ mol m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ 时, H_2S 去除率达100%。由于高氧浓度, H_2S 主要的氧化产物为硫酸。当EBRT为3.3 h时,达到最高 H_2S 氧化率(S^2) $6.7\text{ mol m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ ^[26]。该反应器可用于工业气体脱硫。

表3比较了现有脱硫工艺的优缺点。厌氧发酵工艺脱硫因控制工艺复杂应用较少;生物反应器脱硫,特别是基于生物洗涤塔原理的两段式沼气脱硫工艺目前工业应用较多。两段式沼气脱硫工艺净化效率高,脱硫主要产物为 S^0 ,当接种可将氧化的 S^0 排出体外的菌种时,该工艺可连续稳定脱硫。

4 生物脱硫工程应用

Zdeb Magdalena对一个 95 m^3 的脱硫装置进行了为期8个月的研究。脱硫塔内填充有鲍尔环,增加了微生物生长和固定的表面积,并利用*Thiobacillus (thiooxidans & thioparus)*和*Sulfolobus*来氧化 H_2S 。装置设置运行参数为沼气流量 $300\text{--}825\text{ m}^3/\text{h}$,温度 $25\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$,最大气压 40 mbar ,沼气中 $\text{H}_2\text{S} \leq 3\text{ }000 \times 10^{-6}$, $\text{O}_2 < 5\%$ 沼气体积。实验结果表明,沼铁矿和生物脱硫装置的 H_2S 平均去除率为82.5%和98.6%; H_2S 平均进气量为 $751 \times 10^{-6} (\pm 85 \times 10^{-6})$ 时, H_2S 去除率范围为97%–99.4%。最低值在反应初始3个月观察到,可能是由于微生物在适应装置运行条件^[35]。

Shell-Paques技术是大规模工业沼气脱硫过程的代表性生物脱硫及硫回收工艺^[36]。生物洗涤塔在弱碱性条件下($\text{pH } 8\text{--}9$)吸收 H_2S (方程1),吸收了 H_2S 的溶液送入生物反应器中,化能自养硫细菌将 H_2S 氧化为 S^0 ,同时再生 OH^- (方程2)。1993年,第一套利用Shell-Paques技术进行沼气脱硫的装置建成,主要处理荷兰境内废水处理装置中的沼气,处理量为 $7\text{ }200\text{ m}^3/\text{d}$ 。中国江苏省宜兴协联电厂的沼气脱硫装置也采用了该技术。Shell-Paques技术净化效率高,适用于酸性气体中 H_2S 体积分数0.005–100%的气体,压力范围为0.1–10 MPa,生物反应器中脱硫率接近100%,其中97%转化为单质硫。Shell-Paques技术可替代传统液相氧化、胺处理等技术,对含 H_2S 含量高的小型生产装置更为经济。

Han F(韩方)^[37]对中国北方3座代表性的畜禽养殖场沼气的净化技术进行了比较研究。3座沼气工程(留民营七村联供沼气工程、北郎中集中供气沼气工程和蒙牛奥亚示范牧场大型沼气发电综合利用工程)的产沼气量分别为 $1\text{ }880\text{ m}^3/\text{d}$ 、 $630\text{ m}^3/\text{d}$ 、 $11\text{ }500\text{ m}^3/\text{d}$ 。其中,留民营七村联供沼气工程、蒙牛奥亚示范牧场大型沼气发电综合利用工程采用生物脱硫–氧化铁脱硫结合的方法,净化后沼气 H_2S 含量分别为20和

$100\text{ mg}/\text{m}^3$,脱除率分别达到96%和95%。北郎中集中供气沼气工程采用氧化铁脱硫,净化后沼气 H_2S 含量为 $20\text{ mg}/\text{m}^3$,脱除率达94%。生物脱硫较氧化铁脱硫虽然投资成本较高,但运行费用仅为后者的1/4,且可全自动运行^[37]。

山东民和牧业股份有限公司的3 MW集中式沼气发电工程也应用了生物脱硫工艺^[38]。该工程共设置有2座脱硫塔,并联运行。单座沼气脱硫塔负荷 $8\text{ m}^3\text{ m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ 。以鸡粪为原料发酵的沼气含有较高浓度的 H_2S ($3\text{ }000\text{--}5\text{ }000 \times 10^{-6}$),经过生物脱硫净化处理后, H_2S 浓度降至 200×10^{-6} 以下。脱硫成本比传统干法化学脱硫降低70%。

生物脱硫技术已应用于国外较大规模的沼气工程。但我国应用生物脱硫工程的数量和规模远小于国外。对于大中型沼气工程,采用生物–化学联合工艺处理高浓度 H_2S 是一种行之有效的解决方案。该法未在沼气中引入氧气,主要产物为 S^0 ,工艺脱硫效率高、适应范围广、不产生二次污染,有广阔的应用前景。

5 结语

化能自养硫细菌及两段式生物脱硫是生物燃气高值化利用的新方法,国内外的研究也越来越多。研究者对生物脱硫过程的反应活性原理、反应动力学、反应装置和运行参数进行了实验室和应用水平的初步研究,对于今后的研究和应用提供了有价值的借鉴。但是,针对高效脱硫菌的筛选及反应器参数优化等方面存在的不足,提出以下建议:① 筛选具有高效脱硫性能的菌种,并利用基因工程手段提高菌种的活性、稳定性及适用范围,或利用微生物群落的协同作用进行复合微生物脱硫菌剂的研究和开发。② 综合考虑反应器各参数对脱硫效果的影响,优化工艺参数,重点开发脱硫效率高、运营成本低、处理效果稳定的可用于工业放大的生物反应器。③ 应用生物化学两段式脱硫工艺,达到高效脱硫的目的。④ 进一步创新技术保证生物脱硫工艺的高效升级并加大工程应用。

生物燃气是我国新能源战略新兴产业的发展方向之一。生物脱硫对于实现生物燃气的产业化,解决我国天然气短缺,满足可持续发展都具有不容忽视的作用。今后,产业发展可侧重于以下几个方面:① 扶持专业性脱硫净化装备制造企业,保证生物脱硫可应用于大中型生物燃气工程。② 严格质量检验标准,保证生物脱硫各环节的安全生产,并加强使用服务,保障生物脱硫在生物燃气工程中的可靠运行。

参考文献 [References]

- 马建堂. 中国统计年鉴2012 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2012 [Ma JT. China Statistical Yearbook 2012 [M]. Beijing: China Statistical Press, 2012]
- 王凯军, 胡超. 生物硫循环及脱硫技术的新进展[J]. 环境保护, 2006 (2): 69–72 [Wang KJ, Hu C. Biological sulfur cycle and new development in desulfurization technology [J]. Environ Prot, 2006 (2): 69–72]
- Anderson JW. Sulfur in Biology [M]. London: Edward Arnold Limited, 1978

- 4 Ottengraf SPP, Vandenoever AHC. Kinetics of organic-compound removal from waste gases with a biological filter [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1983, **25** (12): 3089-3102
- 5 McComas C, Sublette KL, Jenneman G, Bala G. Characterization of a novel biocatalyst system for sulfide oxidation [J]. *Biotechnol Progr*, 2001, **17** (3): 439-446
- 6 Takano B, Koshida M, Fujiwara Y, Sugimori K, Takayanagi S. Influence of sulfur-oxidizing bacteria on the budget of sulfate in Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan [J]. *Biogeochemistry*, 1997, **38** (3): 227-253
- 7 Sorokin DY, Tourova TP, Muyzer G. Isolation and characterization of two novel alkalitolerant sulfidogens from a Thiopaq bioreactor, *Desulfonatronum alkalitolerans* sp. nov., and *Sulfurospirillum alkalitolerans* sp. nov. [J]. *Extremophiles*, 2013, **17** (3): 535-543
- 8 Odintsova EV, Jannasch HW, Mamone JA, Langworthy TA. *Thermothrix azorensis* sp. nov., an obligately chemolithoautotrophic, sulfur-oxidizing, thermophilic bacterium [J]. *Int J Syst Bacteriol*, 1996, **46** (2): 422-428
- 9 Knittel K, Kuever J, Meyerdierks A, Meinke R, Amann R, Brinkhoff T. *Thiomicrospira arctica* sp. nov. and *Thiomicrospira psychrophila* sp. nov., psychrophilic, obligately chemolithoautotrophic, sulfur-oxidizing bacteria isolated from marine Arctic sediments [J]. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2005, **55**: 781-786
- 10 Kantachote D, Charernjiratrakul W, Noparatnaraporn N, Oda K. Selection of sulfur oxidizing bacterium for sulfide removal in sulfate rich wastewater to enhance biogas production [J]. *Electron J Biotechnol*, 2008, **11** (2): 1-12
- 11 范立民, 裴丽萍, 陈家长, 宋超, 胡庚东, 瞿建宏, 孟顺龙, 吴伟. 养殖池塘系统脱氮硫杆菌的分离、生长特性及脱氮特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32** (1): 153-159 [Fan LM, Qiu LP, Chen JC, Song C, Hu GD, Qu JH, Meng SL, Wu W. Isolation and culture of *Thiobacillus denitrificans* from different area of the intensive pond system and their capacities of removing nitrate [J]. *J Agro-environ Sci*, 2013, **32** (1): 153-159]
- 12 Syed MA, Henshaw PF. Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur [J]. *Water Res*, 2003, **37** (8): 1932-1938
- 13 Sorokin DY, Muntyan MS, Panteleeva AN, Muyzer G. *Thioalkalivibrio sulfidophilus* sp. nov., a haloalkaliphilic, sulfur-oxidizing gammaproteobacterium from alkaline habitats [J]. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2012, **62**: 1884-1889
- 14 Kobayashi T, Li YY, Kubota K, Harada H, Maeda T, Yu HQ. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2012, **93** (2): 847-857
- 15 Muyzer G, Sorokin DY, Mavromatis K, Lapidus A, Clum A, Ivanova N, Pati A, d'Haeseleer P, Woyke T, Kyrpides NC. Complete genome sequence of "*Thioalkalivibrio sulfidophilus*" HL-EbGr7[J]. *Standard Genomic Sci*, 2011, **4** (1): 23-25
- 16 Vlasceanu L, Popa R, Kinkle BK. Characterization of *Thiobacillus thioparus* LV43 and its distribution in a chemoautotrophically based groundwater ecosystem [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1997, **63** (8): 3123-3127
- 17 车轩, 罗国芝, 谭洪新, 吴嘉敏, 蒋燕, 齐巨龙, 孙大川. 脱氮硫杆菌的分离鉴定和反硝化特性研究[J]. 环境科学, 2008, **29** (10): 2931-2937 [Che X, Luo GZ, Tan HX, Wu JM, Jiang Y, Qi JL, Sun DC. Isolation, identification and denitrification characterization of *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Environ Sci*, 2008, **29** (10): 2931-2937]
- 18 Wood AP, Woodall CA, Kelly DP. *Halothiobacillus neapolitanus* strain OSWA isolated from "The Old Sulphur Well" at Harrogate (Yorkshire, England)[J]. *Syst Appl Microbiol*, 2005, **28** (8): 746-748
- 19 Peu P, Picard S, Diara A, Girault R, Beline F, Bridoux G, Dabert P. Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates [J]. *Bioresour Technol*, 2012, **121**: 419-424
- 20 Diaz I, Lopes AC, Perez SI, Fdz-Polanco M. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion [J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101** (20): 7724-7730
- 21 Moestedt J, Paledal SN, Schnurer A. The effect of substrate and operational parameters on the abundance of sulphate-reducing bacteria in industrial anaerobic biogas digesters [J]. *Bioresour Technol*, 2013, **132**: 327-332
- 22 Baspinar A, Turker M, Ozturk I. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: integration of sulphide and nitrogen removal[J]. *Process Biochem*, 2011, **46** (4): 916-922
- 23 Chaiprapat S, Mardthing R, Kantachote D, Karnchanawong S. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration [J]. *Process Biochem*, 2011, **46** (1): 344-352
- 24 Soreanu G, Falletta P, Beland M, Edmonson K, Ventresca B, Seto P. Empirical modelling and dual-performance optimisation of a hydrogen sulphide removal process for biogas treatment [J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101** (23): 9387-9390
- 25 Kobayashi T, Xu KQ, Li YY, Inamori Y. Performance evaluation and effect of biogas circulation rate of a bubble column for biological desulfurization [J]. *Water Sci Technol*, 2012, **66** (9): 1914-1922
- 26 Moghanloo GMM, Fatehifar E, Saedy S, Aghaeifar Z, Abbasnezhad H. Biological oxidation of hydrogen sulfide in mineral media using a biofilm airlift suspension reactor [J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101** (21): 8330-8335
- 27 Koe LCC, Yang F. Evaluation of a pilot-scale bioscrubber for the removal of hydrogen sulphide [J]. *J Chart Inst Water Environ Manage*, 2000, **14** (6): 432-435
- 28 Baspinar AB, Turker M, Hocalar A, Ozturk I. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: integration of sulphide and nitrogen removal [J]. *Process Biochem*, 2011, **46** (4): 916-922
- 29 Namgung HK, Ahn H, Song J. Development of a two-phase bioreactor for the biological removal of hydrogen sulfide from biogas [G]//Zeng D. 2011 2nd International Conference on Advances in Energy Engineering, 2012. 1143-1148

- 30 Dumont E, Cabral FDS, Le Cloirec P, Andres Y. Biofiltration using peat and a nutritional synthetic packing material: influence of the packing configuration on H₂S removal [J]. *Environ Technol*, 2013, **34** (9): 1123-1129
- 31 Chen JM, Jiang LY, Sha HL. Removal efficiency of high-concentration H₂S in a pilot-scale biotrickling filter [J]. *Environ Technol*, 2006, **27** (7): 759-766
- 32 Aroca G, Urrutia H, Nunez D, Oyarzun P, Arancibia A, Guerrero K. Comparison on the removal of hydrogen sulfide in biotrickling filters inoculated with *Thiobacillus thioparus* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. *Electron J Biotechnol*, 2007, **10** (4): 514-520
- 33 Ramirez M, Manuel Gomez J, Aroca G, Cantero D. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam [J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100** (21): 4989-4995
- 34 张学欢, 梁颖, 黄亚洁, 陈宁, 温皓程, 张永奎. 气升式反应器中微生物对H₂S的脱除研究[J]. *应用与环境生物学报*, 2008, **14** (3): 413-415 [Zhang XH, Liang Y, Huang YJ, Chen N, Wen HC, Zhang YK. Bio-desulfurization in an air-lift reactor [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2008, **14** (3): 413-415]
- 35 Zdeb M. An efficiency of H₂S removal from biogas via physicochemical and biological methods - a case study [J]. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 2013, **15**: 551-563
- 36 汪家铭. Shell-Paques生物脱硫技术及应用[J]. *化肥设计*, 2010 (2): 39-42 [Wang JM. Shell-paques biodesulfur technology and its application [J]. *Chem Fertil Des*, 2010 (2): 39-42]
- 37 韩芳. 沼气净化技术及储存方式优化分析[J]. *中国沼气*, 2012 (3): 50-53 [Han F. Optimization analysis of biogas purification and storage technology [J]. *China Biogas*, 2012 (3): 50-53]
- 38 李倩, 蔡磊, 蔡昌达. 热电肥联产大型鸡场废弃物沼气工程技术[J]. *可再生能源*, 2009 (1): 97-100 [Li Q, Cai L, Cai CD. Biogas technology combined with heat, power and fertilizer of large scale poultry farm [J]. *Renew Energy Resour*, 2009 (1): 97-100]



城市生态学 (第三版)

作者: 杨小波 出版时间: 3/1/2014

内容简介

城市生态学是生态学的重要分支, 是研究城市居民与城市环境相互关系的科学。《城市生态学 (第三版)》广泛吸收了国内外有关城市生态学各分支领域、各学派的最新成就, 特别是重点概括了我国城市生态近二十多年来的研究成果, 较紧密地结合了中国的研究案例, 具有中国特色。全书共9章, 主要内容有生态系统基础理论、城市生态系统、城市人口、城市环境、城市灾害及其防治、城市景观生态、城市环境质量评价与可持续发展、城市与社区的发展。

该书2000年第一版第一次印刷, 到目前第三版已第二十次印刷。

订购方式1: 网上购书

淘宝商城科学出版社旗舰店: <http://kxcbs.tmall.com/>; 卓越亚马逊: <http://www.amazon.cn/>;

当当网: <http://www.dangdang.com/>; 京东图书: <http://book.360buy.com/>

订购方式2: 电话购书

联系人: 科学出版社 贾海涛 13501022258 010-64017321

订购方式3: 邮件购书

生物分社: lifescience@mail.sciencep.com; 贾海涛: 13501022258@139.com