

沼气生物脱硫工艺研究

王欣 范超 苏小红 刘伟

(黑龙江省能源环境研究院 哈尔滨 150009)

摘要: 沼气中存在大量杂质,影响沼气使用品质,特别是 H_2S 能腐蚀压缩机、气体储存罐及发动机。 H_2S 燃烧后产生 SO_2 , 污染周边大气环境。采用生物脱硫工艺,脱除沼气中 H_2S 。通过研究脱硫工艺参数对生物脱硫效果的影响,最终确定了沼气生物脱硫工艺参数为:气水比 15:1, pH 7.6~7.8, 温度为 $33^\circ C \sim 35^\circ C$, DO 控制在 0.97 mg/L, 以期为进一步推广应用沼气工程提供一定参考。

关键词: 沼气工程; 生物脱硫; 吸收液; 脱硫菌; 单质硫

中图分类号: S216.4 文献标志码: A 文章编号: 1674-8646(2019)10-0032-03

Study on biogas biological desulfurization process

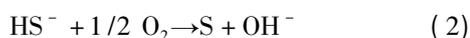
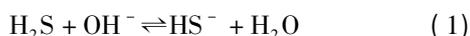
WANG Xin, FAN Chao, SU Xiao-hong, LIU Wei

(Energy and Environmental Research Institute of Heilongjiang Province, Harbin 150009, China)

Abstract: There are a lot of impurities in biogas, which affect the quality of biogas, especially H_2S , which can corroded compressor, gas storage tank and engine, and the SO_2 produced by H_2S combustion will cause ambient air pollution. In this paper, H_2S in biogas was removed by biological desulfurization process, and the effect of technological parameters on biological desulfurization was studied, eventually the biological desulfurization process parameters are identified as: air water rate is 15:1, pH is 7.6~7.8, the temperature is $33^\circ C \sim 35^\circ C$, the DO is controlled in 0.97 mg/L, in order to provide certain reference for further popularization and application of biogas engineering.

Key words: Biogas engineering; Biological desulfurization; Absorption liquid; The desulfurization bacterium; Elemental sulfur

近些年,生物脱硫技术应用发展较快。该技术应用优势显著,如处理效果显著,运行成本低,维护方便等,已在我国沼气工程项目中获得大量应用。沼气生物脱硫工艺流程具体见图1,主要包括吸收塔及生物反应器^[1]。吸收塔中,使用碱性液体将沼气中 H_2S 吸收进吸收液中,其为化学吸收反应,具体见公式(1),吸收过程消耗一定量的碱^[2]。生物反应器中,利用脱硫菌将吸收液中的 HS^- 氧化为单质硫,如公式(2)所示。这主要是生物氧化过程,单质硫可在沉降槽内利用排泥方式排除^[3]。 HS^- 氧化过程释放等量的 OH^- ,能够确保系统内碱平衡。 HS^- 经过进一步氧化过程,反应生成 SO_4^{2-} ,见公式(3)。这需要定期补充一定量的碱,会明显增加整体系统运行成本。



生物脱硫过程中,首先确保脱硫菌生存环境较为适宜,具体表现为温度、pH、气水比及 DO 等条件,促使脱硫菌发挥代谢作用。本研究主要利用黑龙江省能源院集成粪便综合利用系统(IMUS)产生的沼气作为原始沼气,用于研究温度、pH、气水比及 DO 等条件对生物脱硫效果的影响。

1 试验

1.1 主要原料与器材

1.1.1 沼气来源

本试验所用沼气来源于黑龙江省能源院集成粪便综合利用系统(IMUS),为牛粪高温厌氧消化产生的沼气。沼气中, CH_4 含量为 55%~65%, CO_2 含量为 35%~45%, H_2S 含量为 $2\ 500\ mg/m^3 \sim 3\ 500\ mg/m^3$ 。

1.1.2 污泥来源

接种污泥来自于哈尔滨市某市政污水处理厂二沉池的污泥,利用硫化钠及其他营养物质进行驯化,作为系统接种使用。

收稿日期: 2019-02-24

作者简介: 王欣(1979-),男,硕士研究生,副研究员。

通讯作者: 刘伟(1979-),男,硕士研究生,副研究员, e-mail:

lw_790613@126.com。

1.2 试验装置

如图1所示,试验装置包括 H_2S 吸收塔、生物反应器、沉降槽及上清液槽。这些设备均为304不锈钢材质,其中, H_2S 吸收塔半径为100 mm,高度为2 000 mm,体积为60 L,内置塑料阶梯填料。吸收塔进出口

均设置沼气取样口,吸收液流量由液体流量计实现精准控制。生物反应器半径为100 mm,高度为1 500 mm,体积为47 L,内置填料。反应器外侧安装加热套,利用温控设备控制反应器温度。沉降槽及上清液槽体积为100 L。

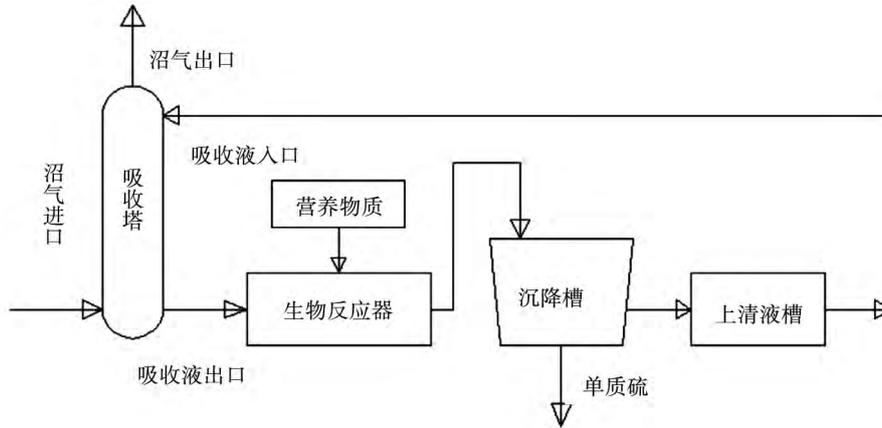


图1 沼气生物脱硫工艺流程

Fig. 1 The biological desulfurization process flow of biogas

将已驯化好的污泥注入生物反应器中,使用 Na_2S 进行挂膜。系统运行7 d后通入沼气,利用气体流量计对沼气流量实施有效控制,保持整体系统处于连续运行状态。利用蠕动泵将 Na_2CO_3 泵入生物反应器,以有效中和单质硫氧化成硫酸根产生的酸。同时,每日定时将微生物生长所需的各种营养物质一次性投入生物反应器中。沉降槽也需定期排泥,去除单质硫,再补充一定量的自来水,确保整体系统盐度平衡。

1.3 分析测试方法

采用的测试方法及设备如下: H_2S 检测采用美国霍尼韦尔 Impulse XP- H_2S 检测仪。硫化物:碘量法。DO:美国奥立龙 Orion STARA2135 DO溶解氧测量仪。pH:pH计(梅特勒 FE20-S)。 SO_4^{2-} :日本岛津 Prominence HIC-SP离子色谱。

2 结果与分析

2.1 吸收液 pH 对 H_2S 去除效果的影响

H_2S 水溶液中溶解度小,能够与吸收液中 OH^- 发生中和反应,因此有必要评估吸收液 pH 对 H_2S 去除效果的具体影响。本试验沼气中, H_2S 浓度为 $2\ 500\ mg/m^3 \sim 3\ 500\ mg/m^3$,气水比为10:1,具体去除效果如图2所示。

由图2可知,吸收液 pH 值低于7时,接收液主要以 H_2S 溶解为主,而 H_2S 在水溶液中溶解度小,这样导致 H_2S 去除效率偏低。当吸收液 pH 值大于7时,

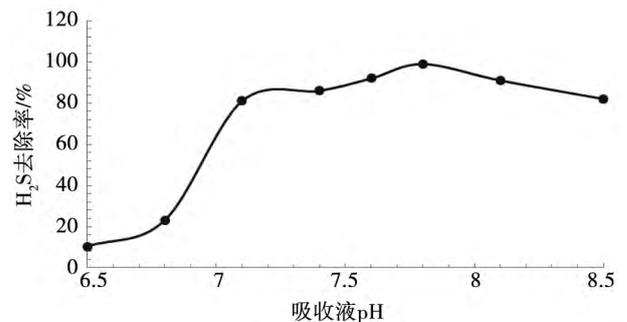


图2 吸收液 pH 与 H_2S 去除率之间的关系

Fig. 2 The relationship between pH of absorption solution and H_2S removal rate

H_2S 与吸收液 OH^- 反应,pH值为7.6~7.8时, H_2S 去除效率最佳。吸收液 pH 值高于8时,脱硫菌体内酶活性显著下降,导致 H_2S 去除效率降低。

2.2 气水比对 H_2S 去除效果的影响

气水比大小与 H_2S 去除效果具有明显关联性,而气水比也会影响整体系统运行成本及能耗。本试验沼气中, H_2S 浓度为 $1\ 500\ mg/m^3 \sim 2\ 000\ mg/m^3$,pH值为7.6~7.8,温度控制在 $33^\circ C \sim 35^\circ C$,气水比分别为5:1、10:1、15:1、20:1、25:1。研究气水比对 H_2S 去除效果的影响。

如图3所示,气水比为5:1、10:1、15:1、20:1、25:1,实际 H_2S 去除率分别为99.8%、90.2%、87.3%、

78.2%、65.3%。气水比低时, H_2S 去除率高, 随着气水比增加, H_2S 去除率随之下降。如果选择低的气水比, 水循环量相应增加, 能耗大幅度增大, 进而增加系统运行成本。故而, 基于保持高效的 H_2S 去除效果及低运行成本的目的, 气水比确定为 15:1。

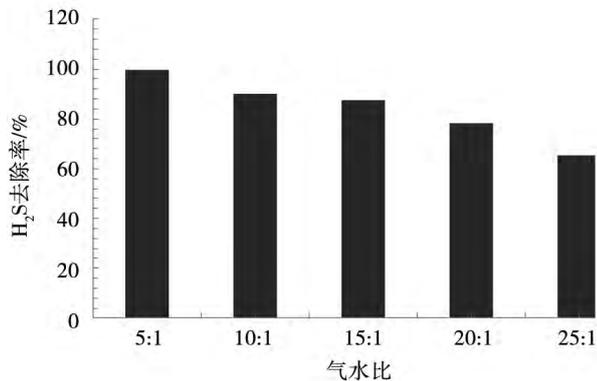


图3 气水比与 H_2S 去除率之间关系
Fig. 3 The relationship between gas - water ratio and H_2S removal rate

2.3 温度对 H_2S 去除效果的影响

微生物生长代谢活动较为复杂, 生物处于适宜温度环境下, 才可确保良好的生长代谢状态。假使温度过高, 其代谢活动速度随之减慢。脱硫菌适宜生存温度为 $33^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 。本试验气水比设置为 15:1, pH 控制在 7.6 ~ 7.8, 研究温度与 H_2S 去除效率之间的关系。

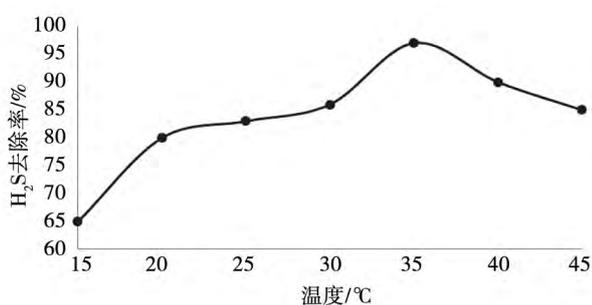


图4 温度与 H_2S 去除效率之间的关系
Fig. 4 The relationship between temperature and H_2S removal efficiency

由图4可知, 温度在 $15^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$, 随着温度进一步升高, 脱硫菌生长代谢能力明显增加, H_2S 去除效率相应增大。温度高于 $35^{\circ}C$ 时, S 生成效率降低, 而 SO_4^{2-} 生成效率增加, 致使整体脱硫效果下降, 且系统

维持高温状态会显著增加运行成本, 所以温度控制在 $33^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$, H_2S 去除效率高, 脱硫效果显著。

2.4 DO 对 H_2S 去除效果的影响

曝气可增加溶解氧气含量, 为脱硫微生物生长繁殖及转化 H_2S 提供能量和电子受体, 所以, DO 对 H_2S 去除效果影响较为明显。本试验气水比设置为 15:1, pH 控制在 7.6 ~ 7.8, 温度为 $33^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 。研究 DO 对 H_2S 去除效果的影响。

表1 DO 对 H_2S 去除效果的影响
Tab. 1 The influence of DO on H_2S removal effect

DO(mg/L)	H_2S 去除率(%)	SO_4^{2-} 生产率(%)
0.54	88.1	1.1
0.97	94	2.8
1.52	94.3	10.6
2.58	94.8	34.9
2.65	84.1	11.4
2.71	91.5	15.2

由表1可知, DO 由 0.54 mg/L 增加至 2.61 mg/L, H_2S 去除率和 SO_4^{2-} 生产率均表现出先增加后下降的趋势。其中, DO 含量为 0.54 mg/L ~ 2.58 mg/L, H_2S 去除率差别不大, 而 SO_4^{2-} 生产率由 1.1% 增加到 34.9%。这说明, 提升 DO 含量不仅能增加 H_2S 去除率, 还可增大 SO_4^{2-} 生产率。这主要由于 DO 含量能够增加脱硫微生物活性, 氧化能力增强。DO 含量过多, 将一些单质硫氧化为 SO_4^{2-} , 故而, 将 DO 控制在 0.97 mg/L, 能确保 SO_4^{2-} 生产率保持较低水平, 减少碱补充量, 有效降低生物脱硫运行成本。

3 结语

本研究主要考虑温度、pH、气水比及 DO 对沼气生物脱硫效果的影响。依据实验数据, 确定以下优化工艺条件: 气水比设置为 15:1, pH 控制在 7.6 ~ 7.8, 温度为 $33^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$, DO 控制在 0.97 mg/L。整体系统生物脱硫效果较为显著。

参考文献:

- [1] 刘卫国. 沼气生物脱硫的关键技术及应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [2] 郑丹. 造纸企业污水处理沼气脱硫[J]. 煤气与热力, 2014, 34(03): 9-12.
- [3] 李承禹, 刘万涛. 资源回收法烟气脱硫技术现状[J]. 电力科技与环保, 2017, (01): 28-30.