

# 两段式生物脱硫工艺对沼气中 H<sub>2</sub>S 去除效果的实验研究\*

周贤友<sup>1,2</sup>, 徐 瑛<sup>1</sup>, 孙永明<sup>1†</sup>, 孔晓英<sup>1</sup>,  
袁振宏<sup>1</sup>, 邢 涛<sup>1</sup>, 牛红志<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 本研究采用两段式生物脱硫工艺, 以异养脱硫菌 *Pseudomonas putida* DS1 (假单胞菌属) 为菌株, 研究了硫化物负荷、溶解氧 (DO)、气液体积比、pH 值等工艺参数对硫化物去除效果的影响。实验结果表明: DO 影响 *Pseudomonas putida* DS1 对硫化物的去除率, 当硫化物负荷为 40 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>、DO 为 1.5 mg·L<sup>-1</sup> 时, S<sup>2-</sup> 去除率达 90.6% 以上; 硫化物负荷与 DO 呈线性关系, 随着硫化物负荷增加, DO 逐渐增大; 硫化物去除率随硫化物负荷的增加而降低, 当硫化物负荷小于 80 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> 时, 硫化物去除率大于 90%; 当硫化物负荷大于 80 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> 时, 硫化物去除率低于 90%; 当沼气中 H<sub>2</sub>S 浓度为 3 000 ± 10 ppm、气液比为 15 : 1 时, H<sub>2</sub>S 去除率达 93.6%; 循环液 pH 值为 8.0 时, 沼气中 H<sub>2</sub>S 的去除率达 94.0%, *Pseudomonas putida* DS1 对 S<sup>2-</sup> 去除率达 96.9%, 硫化物的转化产物主要为单质 S<sup>0</sup>。

**关键词:** *Pseudomonas putida* DS1 菌株; 两段式; 沼气; 生物脱硫

**中图分类号:** TK6      **文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.02.005

## Experimental Study of Two-stage Biological Desulfurization Process for the Removal of H<sub>2</sub>S in Biogas

ZHOU Xian-you<sup>1,2</sup>, XU Ying<sup>1</sup>, SUN Yong-ming<sup>1</sup>, KONG Xiao-ying<sup>1</sup>,  
YUAN Zhen-hong<sup>1</sup>, XING Tao<sup>1</sup>, NIU Hong-zhi<sup>1,2</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** This paper adopted two-stage biological desulfurization process, using heterotrophic bacteria *Pseudomonas putida* DS1 as desulfurization strain, studied the effects of sulfide load, dissolved oxygen, gas-liquid volume ratio, pH value on sulfide removal. The results show that: DO affect the sulfide removal efficiency of *Pseudomonas putida* DS1. When sulfide loading rate is 40 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> and DO is 1.5 mg·L<sup>-1</sup>, the removal rate of S<sup>2-</sup> is above 90.6%. The sulfide load and DO show a linear relationship that the DO increases with the sulfide load increasing. The sulfide removal rate decreases with the increasing of sulfide load. When the sulfide load is less than 80 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>, the sulfide removal rate is above 90%. When the sulfide load is more than 80 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>, the sulfide removal rate is below 90%. When the inlet H<sub>2</sub>S concentration is 3 000 ± 10 ppm and the gas-liquid ratio is 15:1, the H<sub>2</sub>S removal rate is 93.6%. When the pH of circulating fluid is 8.0, the H<sub>2</sub>S absorption rate of the scrubber is 94.0%. S<sup>2-</sup> removal rate obtained from *Pseudomonas putida* DS1 can reach 96.9%. The main conversion product of sulfide is elemental sulfur.

**Key words:** *Pseudomonas putida* DS1; two-stage; biogas; bio-desulfurization

## 0 引 言

生物质厌氧发酵产生的沼气具有清洁、高效、安全和可再生四大特征, 其主要成分为 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和少量 H<sub>2</sub>S<sup>[1-3]</sup>。沼气在替代和补充天然气方面具有巨大

潜力, 逐渐成为我国新能源战略的拓展方向之一。沼气高值利用是推进产业化应用的重点, 硫含量直接影响设备运行、产品品质和工程质量<sup>[4,5]</sup>。《车用压缩天然气》<sup>[6]</sup>明确规定 H<sub>2</sub>S 含量应低于 15 mg·m<sup>-3</sup>。因此, 脱硫技术是沼气高值化利用的关键。

\* 收稿日期: 2015-03-13      修订日期: 2015-03-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2012AA101802); 中国科学院重点部署项目 (KGZD-EW-304-1)

† 通信作者: 孙永明, E-mail: sunym@ms.giec.ac.cn

当前, 沼气脱硫技术主要有化学脱硫和生物脱硫两种。与传统化学脱硫工艺相比, 生物脱硫技术具有不需催化剂、无二次污染、处理成本低、可回收单质  $S^0$  等优点, 但单极生物脱硫易引入氧气等杂质气体, 存在安全隐患<sup>[7-11]</sup>。近年来, 随着新的高效脱硫菌种不断被发现, 脱硫工艺得到持续改进<sup>[12-14]</sup>。两段式沼气生物脱硫工艺结合了化学脱硫与生物脱硫的优点, 成为新的研究热点, 其主要包括溶液吸收和生物氧化两个技术环节。本实验室在研究沼气脱硫工艺过程中, 筛选出一株高效异养脱硫菌 *Pseudomonas putida* DS1 菌株。本研究将该菌株应用于两段式生物脱硫过程, 目的是探索溶解氧、硫化物负荷、气液体积比及 pH 值等工艺参数对硫化物脱除效果的影响及 *Pseudomonas putida* DS1 菌株的脱硫特性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

*Pseudomonas putida* DS1 (假单胞菌属) 菌株由中国科学院广州能源研究所生物质生化转化实验室筛选分离, 保藏于本所能源微生物育种实验室, 具体筛选方法及特性见参考文献<sup>[15]</sup>。H<sub>2</sub>S 标准浓度气体 (1 000~3 000 ppm) 由粤佳气体公司提供, 塑料阶梯环 (外径为 25 mm、高为 13 mm、厚为 1.2 mm) 从广州市绿焱环保设备有限公司购买。

### 1.2 实验装置

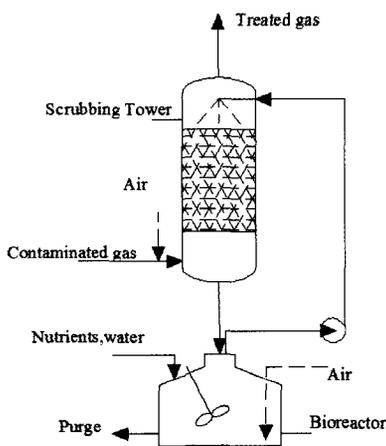


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

本实验试制了两段式沼气生物脱硫装置, 主要由洗涤塔和生物反应器两部分组成。洗涤塔由有机

玻璃制成, 其内径为 90 mm、高为 1 000 mm, 有效体积为 6 L。填料为塑料阶梯环, 堆填高 780 mm, 所占总体积约 4.5 L。生物反应器由不锈钢材料制成, 反应器内径为 250 mm、高为 300 mm、总体积为 14.7 L, 实验装置示意如图 1。

### 1.3 实验设计

(1) 研究不同 DO 对 *Pseudomonas putida* DS1 菌株脱硫效果的影响。控制 pH = 8.0~8.5、温度为  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , 调节曝气量控制循环液的溶解氧 (DO 分别取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 研究不同 DO 对生物脱硫的影响。

(2) 研究硫化物负荷对生物脱硫的影响。控制进气负荷在  $0 \sim 250 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  (进气负荷依次取 10、20、40、80、120、150、200  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 研究硫化物负荷对生物脱硫的影响。

(3) 研究气液比对生物脱硫的影响。控制喷淋液温度为  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 、pH 为 7.5~8.0、H<sub>2</sub>S 进气浓度为  $3\ 000 \pm 10 \text{ ppm}$ , 研究不同气液比时 (2 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1、25 : 1) H<sub>2</sub>S 气体的去除效果。

(4) 研究循环液初始 pH 对生物脱硫的影响。控制 H<sub>2</sub>S 进气浓度为  $3\ 000 \pm 10 \text{ ppm}$ , 温度控制在  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , 选取最适气液体积比、最佳循环液 DO, 研究循环液初始 pH (6.0、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、10.0) 对生物脱硫的影响。

### 1.4 实验分析方法

循环液 pH、温度分别采用 CHA8685 在线 pH 计和温度计测定, 溶解氧采用雷磁 JPB-607 便携式溶解氧测定仪测定, 循环液流量采用杰恒智能型蠕动泵 BT-100CA 253YX 控制, H<sub>2</sub>S 进气量和洗涤塔进出口 H<sub>2</sub>S 气体浓度分别采用 Flowmethod 气体流量计和固定式 H<sub>2</sub>S 检测仪 JSA 5-H<sub>2</sub>S 测定, 空气进气量采用成都气海调速真空泵 VLK4506-24V 控制, 循环液中硫化物及硫酸盐分别采用 USEPA 亚甲基兰法和 SulfaVer 4 法利用 HACH<sup>®</sup>DR2700 分光光度计测定。单质  $S^0$  生成量  $[S^0]$  和硫化物去除负荷  $N_v$  分别采用式 (a) 和式 (b) 计算:

$$[S^0] = ([S^{2-}]_{\text{in}} - [S^{2-}]_{\text{out}}) - \frac{1}{3}([[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{out}} - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{in}}] - [\text{H}_2\text{S}]) \quad (\text{a})$$

$$N_v = \frac{Q \times ([S^{2-}]_{\text{in}} - [S^{2-}]_{\text{out}})}{V} \quad (\text{b})$$

式中,  $[S^{2-}]_{in}$  和  $[S^{2-}]_{out}$  分别为循环液进出口  $S^{2-}$  浓度 ( $kg \cdot m^{-3}$ );  $[SO_4^{2-}]_{in}$  和  $[SO_4^{2-}]_{out}$  分别为循环液进出口  $SO_4^{2-}$  浓度 ( $kg \cdot m^{-3}$ );  $Q$  为气体体积流量 ( $m^3 \cdot h^{-1}$ );  $V$  为循环液体积 ( $m^3$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 DO 对脱硫效果的影响

DO 对 *Pseudomonas putida* DS1 菌株氧化硫化物的影响如图 2 所示。在硫化物负荷为  $40 g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$  条件下, 增加 DO 能提高  $S^{2-}$  去除率, 同时使  $SO_4^{2-}$  生成率升高。当 DO 从  $0.5 mg \cdot L^{-1}$  升高至  $1.5 mg \cdot L^{-1}$  时,  $S^{2-}$  去除率从 37.9% 迅速上升至 90.6%,  $SO_4^{2-}$  生成率缓慢增加, 此时,  $S^{2-}$  去除率与  $SO_4^{2-}$  生成率的差值最大,  $S^0$  的生成率达 81.6%; 继续升高 DO,  $S^{2-}$  去除率维持在 94% 左右, 而  $SO_4^{2-}$  生成率却快速升高,  $S^0$  的生成率降低; 当 DO 达到  $2.5 mg \cdot L^{-1}$  时,  $SO_4^{2-}$  生成率约为 23%。

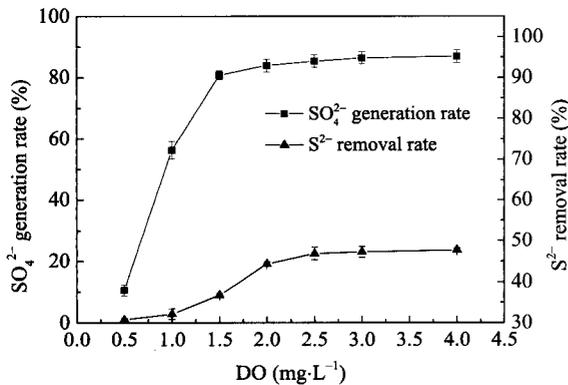


图 2 DO 对硫化物转化率的影响

Fig. 2 Influence of DO on the conversion rate of sulfide

许吉现等<sup>[16]</sup>研究发现, 当  $O_2/S^{2-}$  为 0.83 时,  $S^0$  的生成率最高, 为 75%。本研究中, 当  $O_2/S^{2-}$  为 0.94 时,  $S^0$  的生成率最高, 为 81.6%。刘卫国等<sup>[17]</sup>发现随着 DO 由  $0.54 mg \cdot L^{-1}$  增加到  $2.58 mg \cdot L^{-1}$ , 出水  $S^{2-}$  的浓度变化不显著,  $SO_4^{2-}$  的生成率由 0.7% 增加到 34.5%。本研究实验结果与上述研究相比, 在同等 DO 下, 脱硫效果稍好。

本研究所用 *Pseudomonas putida* DS1 菌株适应力较强, 生长繁殖迅速, 生化反应速率高。在硫化物负荷较高时, 可供硫细菌利用的基质较多, 提高 DO 不仅使硫细菌生化反应速率加快, 而且促进硫细菌生长繁殖, 使生物量增大。硫化物的生物氧化分两步进行:



其中, 第一步的反应速率远高于第二步, DO 对硫化物的生物氧化作用占主导地位, 化学氧化作用可忽略不计<sup>[18]</sup>。理论上, 控制参与反应的氧含量可调控反应生成  $SO_4^{2-}$  和  $S^0$  的选择性, 当氧硫比 ( $O^2/S^{2-}$ ) 为 0.5 时, 反应产物为单质  $S^0$ <sup>[14,19]</sup>。当硫化物负荷一定时, 反应器应存在一个最佳 DO 值, 使硫化物去除率较高 ( $> 90\%$ ), 且产物主要是单质  $S^0$ 。在进水  $S^{2-}$  负荷一定的情况下, 微生物生长代谢作用会随着溶解氧的升高而加强, 从而生物氧化作用加强,  $S^{2-}$  去除率增加。当 DO 相对较低 (小于  $1.5 mg \cdot L^{-1}$ ) 时, *Pseudomonas putida* DS1 菌株主要进行第一步反应即产单质  $S^0$  阶段。随着 DO 的升高, 生物氧化作用较强, *Pseudomonas putida* DS1 菌株会将产生的单质  $S^0$  继续氧化为  $SO_4^{2-}$ , 同时产生  $H^+$ , 影响脱硫的稳定性, 且在工程应用中,  $SO_4^{2-}$  的排放易对环境造成二次污染<sup>[9,20]</sup>。可见, *Pseudomonas putida* DS1 菌株在 DO 为  $1.5 mg \cdot L^{-1}$  时具有最佳脱硫效果。

### 2.2 硫化物负荷对脱硫效果的影响

不同硫化物负荷下, 两段式反应器应存在一个最佳 DO 值, 能使硫化物去除率达 90% 以上。实验发现, 硫化物负荷与最佳 DO 呈线性关系, 如图 3 所示。随着硫化物负荷增加, DO 逐渐增大, 通过线性拟合可得到方程:

$$DO = 0.018S_V + 0.746 \quad (1)$$

其中,  $S_V$  为硫化物负荷 ( $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ ), DO 单位为  $mg \cdot L^{-1}$ 。

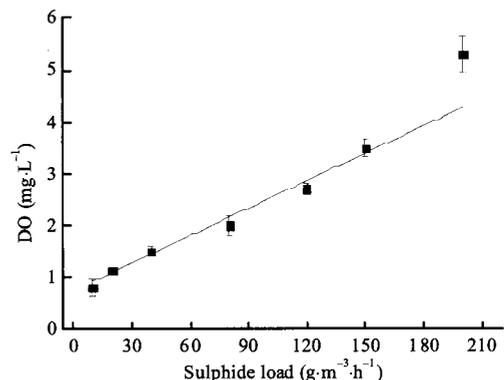


图 3 硫化物负荷与最佳 DO 的关系

Fig. 3 Relationship of sulphide load and optimal DO

左剑恶等<sup>[21]</sup>和李亚新等<sup>[22]</sup>均研究发现 DO 与硫化物负荷呈线性关系, 本研究结果与其相符; 杨栋等<sup>[23]</sup>得到 DO 和硫化物负荷关系的三次多项式在本研究实验范围内时, 近似呈线性关系。根据式 (1) 可推算不同硫化物负荷下反应器所需 DO, 可为两段式生物脱硫实验与工程应用提供理论支持。

硫化物去除率随硫化物负荷的增加而降低, 如图 4 所示。当硫化物负荷小于  $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  时, 硫化物去除率维持在 92% 以上; 当硫化物负荷大于  $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ , 硫化物去除率迅速下降, 发现出水呈黄绿色且单质  $\text{S}^0$  沉淀较少, 判断此时有多硫化物产生。这可能是由于过高的硫化物负荷抑制 *Pseudomonas putida* DS1 菌株活性, 从而使硫化物去除率降低, 产生的多硫化物影响单质  $\text{S}^0$  沉淀的生成, 使脱硫效果变差。

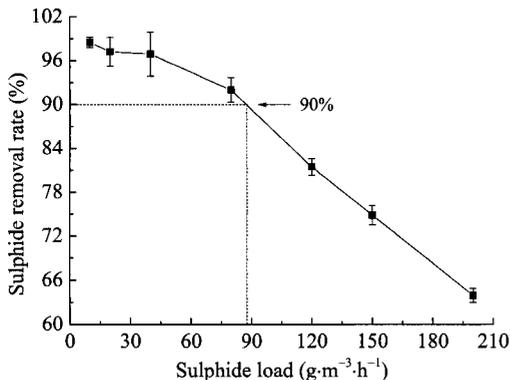


图 4 硫化物负荷对硫化物去除率的影响

Fig. 4 Influence of sulphide load rate on sulphide removal rate

张承中等<sup>[24]</sup>用脱氮硫杆菌脱除  $\text{H}_2\text{S}$ , 当硫化物负荷为  $67 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  去除率为 92%, 其硫化物负荷低于本研究结果; Duan 等<sup>[25]</sup>利用 *A.ferrooxidans* 菌处理  $\text{H}_2\text{S}$ , 当硫化物负荷为  $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  的去除率可达 94%, 其硫化物负荷与  $\text{H}_2\text{S}$  的去除率略高于本研究实验结果。

### 2.3 气液比对生物脱硫的影响

实验中,  $\text{H}_2\text{S}$  气体自下而上进入洗涤塔与弱碱性喷淋液逆向接触。当气液体积比分别为 2 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1、25 : 1 时,  $\text{H}_2\text{S}$  去除率分别为 99.9%、97.1%、95.5%、93.6%、89.8%、82.3%, 气液体积比与  $\text{H}_2\text{S}$  去除率成反比关系。当气液体积比  $\leq 15 : 1$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  去除率在 90% 以上; 当气液比从 15 : 1 变为 20 : 1 时,  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收率显著下降, 为 88.3%。气液比对吸收液吸收  $\text{H}_2\text{S}$  气体的影响如图 5 所示。

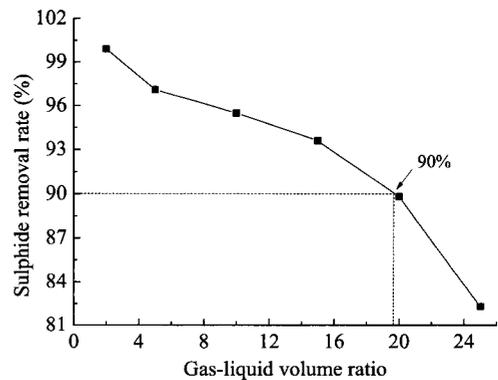


图 5 气液体积比对  $\text{H}_2\text{S}$  吸收率的影响

Fig. 5 Influence of the gas-liquid volume ratio on  $\text{H}_2\text{S}$  absorption rate

杨栋等<sup>[23]</sup>研究发现, 当气液比  $\leq 10 : 1$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收率在 90% 以上, 而气液比为 15 : 1 时,  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收率快速下降。本研究中当气液比  $\leq 15 : 1$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  去除率在 93.6% 以上, 比文献的结果要高。可能是由于 *Pseudomonas putida* DS1 菌株比文献中所用的驯化污泥具有更强的脱硫特性, 能够快速去除循环液中硫化物, 循环液 pH 不会因为大量吸收  $\text{H}_2\text{S}$  而快速下降, 从而能够维持较高的  $\text{H}_2\text{S}$  去除率。虽然气液体积比越小,  $\text{H}_2\text{S}$  去除率越高, 但循环液循环量也增大, 能耗也增高, 会导致运行成本增加。综合成本和去除率等因素考虑, 认为最适气液比为 15 : 1 具有参考价值。

### 2.4 循环液初始 pH 对生物脱硫的影响

循环液初始 pH 值对  $\text{H}_2\text{S}$  去除率及 *Pseudomonas putida* DS1 菌株转化硫化物的影响如图 6 所示。循环液从洗涤塔顶部以一定流速进行喷淋,  $\text{H}_2\text{S}$  与循环液中  $\text{OH}^-$  发生中和反应。实验结果显示, 循环液 pH 越高, 对  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收速率越大。当循环液  $\text{pH} = 8.0 \pm 0.1$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  吸收率达 94.0%, 其变化趋势变缓。

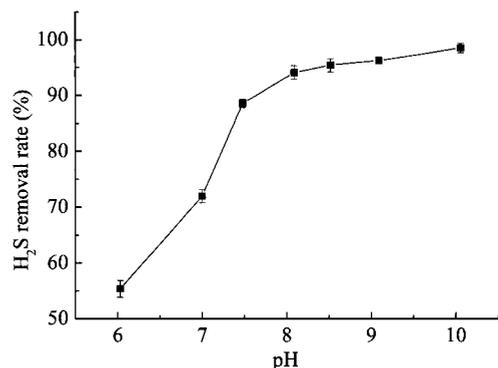


图 6 循环液 pH 对  $\text{H}_2\text{S}$  吸收率的影响

Fig. 6 Influence of circulating liquid pH value on  $\text{H}_2\text{S}$  removal rate

刘卫国等<sup>[17]</sup>发现当吸收液 pH 为 7.8 时, H<sub>2</sub>S 去除率达到 96%, 略高于本研究实验结果。这是因为本研究沼气中 H<sub>2</sub>S 初始浓度比文献要高, 当循环液大量吸收 H<sub>2</sub>S 后, 会导致 pH 下降, 从而使 H<sub>2</sub>S 去除率降低。

pH 不仅影响 S<sup>2-</sup> 的去除和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的转化, 也影响单质 S<sup>0</sup> 的生成。当 pH = 6.0 ~ 10.0 时, 随着 pH 值的变化, S<sup>2-</sup> 去除率呈抛物线趋势, 在 62% ~ 97% 之间变化, 当 pH = 8.0 左右时到达峰值, 即 96.9%; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的生成率呈较平缓的抛物线趋势, 在 0.5% ~ 10% 之间变化, 在 pH = 8.0 左右达峰值, 即 9.3%; 当 pH < 8.0 时, 随着 pH 的升高, 单质 S<sup>0</sup> 的生成量从 99.80 mg·L<sup>-1</sup> 逐渐增大; 当 pH = 8 时, 单质 S<sup>0</sup> 生成量最大, 达 207.37 mg·L<sup>-1</sup>, 实验结果如图 7 所示。

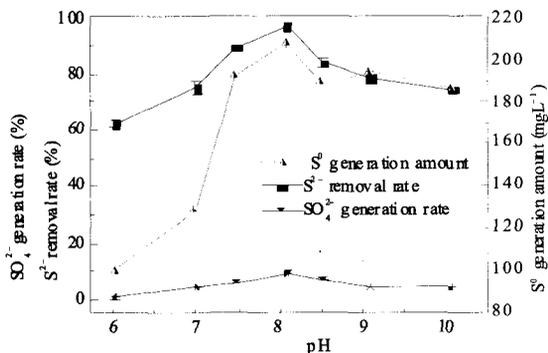


图 7 循环液 pH 对硫化物转化率的影响

Fig. 7 Influence of circulating liquid pH value on conversion rate of sulfide

环境中的 pH 能引起细胞膜电荷的变化, 导致微生物对营养物质的吸收变化, 从而影响代谢过程中酶活性<sup>[26]</sup>。在生物反应器中, 循环液的 pH 影响 *Pseudomonas putida* DS1 菌株的生理活动, 只有在适宜的酸碱度条件下, *Pseudomonas putida* DS1 菌株才能进行正常的生长代谢。在利用 *Pseudomonas putida* DS1 菌株进行两段式生物脱硫的过程中, *Pseudomonas putida* DS1 菌株活性降低会使 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 累积, 同时生成 H<sup>+</sup>, 导致循环液 pH 值下降, 将影响两段式生物脱硫效果。综合图 6、7 可知, 当溶液 pH 变化时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成率保持在 10% 以下, 生成率较低; 当溶液 pH 在 7.5 ~ 8.5 范围变化时, S<sup>2-</sup> 的去除率 (>83.7%) 和单质 S<sup>0</sup> 的生成量 (>188.76 mg·L<sup>-1</sup>) 较高。可见 *Pseudomonas putida* DS1 菌株适合在弱碱性条件下生长代谢, 代谢产物主要为单质 S<sup>0</sup>。其最适 pH 为 8.0, 高于脱氮硫杆菌 (最适 pH = 6.5 ~

7.5) 和氧化亚铁硫杆菌 (最适 pH = 2.0 ~ 3.0)<sup>[27]</sup>。

### 3 结论

(1) DO 影响 *Pseudomonas putida* DS1 菌株对硫化物的生物氧化。当保持硫化物负荷 40 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> 左右时, 最佳 DO 为 1.5 mg·L<sup>-1</sup>, 此时 S<sup>2-</sup> 去除率达 90.6%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成率为 9.0%, 反应主要产生单质 S<sup>0</sup>; 当 DO 高于 1.5 mg·L<sup>-1</sup> 时, 生物氧化作用较强, 硫细菌会将产生的单质 S<sup>0</sup> 继续氧化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 同时产生 H<sup>+</sup>, 从而导致循环液 pH 值降低, 抑制硫细菌活性, 不利于生物脱硫过程。

(2) 硫化物负荷和 DO 呈线性关系, 在一定硫化物负荷下, 可调控 DO 使硫化物转化率最大, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成率最小。硫化物去除率随硫化物负荷的增加而降低, 当硫化物负荷小于 80 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> 时, 硫化物去除率达 94% 以上, 当硫化物负荷大于 80 g·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> 时, 硫化物去除率小于 90%, 脱硫效果较差。在工程应用中, 对不同硫化物负荷, 可调控 DO 使达到最佳脱硫效果。

(3) *Pseudomonas putida* DS1 菌株在弱碱性条件下具有较高活性, 最适 pH 为 8.0, 当循环液 pH 为 8.0 时, 洗涤塔对 H<sub>2</sub>S 气体的吸收率可达 94.0%, 生物反应器中硫化物转化率达 96.9%, 且绝大部分转化为单质 S<sup>0</sup>, 避免 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的排放对环境造成的二次污染。当气液体积比 ≤ 15 : 1 时, H<sub>2</sub>S 去除率在 90% 以上, 较大的气液比可提高处理量, 减少循环液消耗量, 从而降低工程成本。

### 参考文献:

- [1] 韩芳. 沼气净化技术及储存方式优化分析[J]. 中国沼气, 2012, 30(3): 50-53.
- [2] 李倩, 蓝天, 寿亦丰, 等. 热电肥联产大型鸡场废弃物沼气工程技术[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 35-39.
- [3] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofr, 2009, 3(1): 42-71.
- [4] 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, 89.
- [5] 汪家铭. Shell-Paques 生物脱硫技术及其应用[J]. 化肥设计, 2010, 48(2): 39-42.
- [6] GB18047-2000. 车用压缩天然气[S].
- [7] Kantachote D, Charemjiratrakul W, Noparatnaraporn N, et al. Selection of sulfur oxidizing bacterium for sulfide removal in sulfate rich wastewater to enhance biogas production[J]. Electronic Journal of Biotechnology, 2008, 11(2): 107-118.

- [8] Moestedt J, Paledal S N, Schnurer A. The effect of substrate and operational parameters on the abundance of sulphate-reducing bacteria in industrial anaerobic biogas digesters[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132: 327-332.
- [9] Baspinar A B, Turker M, Ozturk I. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic nitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal[J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(4): 916-922.
- [10] Diaz I, Lopes A C, Perez S I, et al. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(20): 7724-7730.
- [11] Zdeb M. An Efficiency of H<sub>2</sub>S Removal from Biogas via Physicochemical and Biological Methods—a Case Study[J]. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 2013, 15: 551-563.
- [12] Chairapat S, Mardthing R, Kantachote D, et al. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration[J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(1): 344-352.
- [13] Kobayashi T, Xu K Q, Li Y Y, et al. Performance evaluation and effect of biogas circulation rate of a bubble column for biological desulfurization[J]. *Water Science and Technology*, 2012, 66(9): 1914-1922.
- [14] Moghanloo G M M, Fatehifar E, Saedy S, et al. Biological oxidation of hydrogen sulfide in mineral media using a biofilm airlift suspension reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8330-8335.
- [15] 徐瑛, 孙永明, 郑涛, 等. 高通量测序技术辅助筛选脱硫菌[J]. *化工学报*, 2014, 65(5): 1808-1814.
- [16] 许吉现, 李素燕, 李思敏, 等. 生物脱硫工艺中单质硫的生成率分析[J]. *中国给水排水*, 2003, (S1): 96-97.
- [17] 刘卫国, 梁存珍, 杨栋, 等. 沼气生物脱硫工艺的小试研究[J]. *中国沼气*, 2010, 28(6): 24-26.
- [18] Buisman C J N, Ijspeert P, Hof A, et al. Kinetic-parameters of a mixed culture oxidizing sulfide and sulfur with oxygen[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1991, 38(8): 813-820.
- [19] Buisman C J N, Geraats B G, Ijspeert P, et al. Optimizatoin of sulfur production in a biotechnological sulfide removing reactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1990, 35(1): 50-56.
- [20] Chuazhong Y. Use of Thiobacillus Thioparus for Enhanced Treatment of Sulfur Containing Wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2004, 20(2): 57-59.
- [21] 左剑恶, 袁琳, 胡纪萃, 等. 利用无色硫细菌氧化废水中硫化物的研究[J]. *环境科学*, 1995, 16(6): 7-10, 91.
- [22] 李亚新, 储江林, 池勇志. 无色硫细菌氧化 SRB 还原硫酸盐产物硫化氢生成单质硫[J]. *城市环境与城市生态*, 2002, 15(5): 4-7.
- [23] 杨栋. 两段式化能型沼气脱硫工艺研究[D]. 太原: 山西大学, 2011.
- [24] 张承中, 邢怡, 郭明菲, 等. 脱氮硫杆菌接种生物滴滤塔净化 H<sub>2</sub>S 气体研究[J]. *环境工程*, 2008, 26(2): 3, 33-35.
- [25] Duan H Q, Koe L C C, Yan R, et al. Biological treatment of H<sub>2</sub>S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter[J]. *Water Research* 2006, 40(14): 2629.
- [26] Koe L C C, Yang F. Evaluation of a pilot-scale bioscrubber for the removal of hydrogen sulphide[J]. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 2000, 14(6): 432-435.
- [27] 宣华, 刘殿生. 利用微生物高效率脱臭处理技术[J]. *国外环境科学技术*, 1992, (3): 64-68.

#### 作者简介:

周贤友 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质能源研究。

孙永明 (1977-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源研究。