

生物法处理含 H₂S 气体的研究进展

苗茂谦^{1,2}, 宋智杰², 仪慧兰³, 朱永军², 乔海星⁴, 郭汉贤^{1,2}

(¹太原理工大学煤化所, 山西 太原 030024; ²山西科灵催化净化技术发展公司, 山西 太原 030006; ³山西大学生命科学与技术学院, 山西 太原 030006; ⁴化学工业第二设计院, 山西 太原 030006)

摘要: 综述了生物过滤法、生物滴滤法和生物洗涤法 3 种生物脱硫方法的原理、应用特点及工业化情况。同时介绍了 3 种生物脱硫方法用于处理含 H₂S 气体的国内外研究状况。国外在该方面研究较成熟, 已实现多领域、多种含 H₂S 气体净化的工业应用, 如天然气、合成气、燃料气和来自胺吸收再生过程酸性气体的脱硫; 国内起步晚, 初步实现了工业化应用, 如废气脱硫、湿法脱硫循环液再生等。与发展成熟的物理法和化学法相比, 生物法有其特殊的优越性, 如成本低、二次污染小等。

关键词: 硫化氢; 生物处理; 含硫气体; 净化

中图分类号: X 701 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 6613 (2009) 08 - 1289 - 07

Advances in the biotreatment hydrogen sulfide containing gas

MIAO Maoqian^{1,2}, SONG Zhijie², YI Huilan³, ZHU Yongjun², QIAO Haixing⁴, GUO Hanxian^{1,2}

(¹Institute of Coal Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ²Shanxi Clean Catalysis & Purification Technology Development Company, Taiyuan 030006, Shanxi, China; ³Academy of Life Science and Technology, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China; ⁴Second Design Institute of Chemical Industry, Taiyuan 030006, Shanxi, China)

Abstract: The principles, application and industrialization of biological desulphurisation methods are reviewed including biological filtering, biological trickling and biological scrubbing. At the same time, related researches on the biotreatment of H₂S containing gas by using these biological desulphurisation methods are described. These biotreatment methods have been widely used in industry out of China for the purification of H₂S containing gases such as natural gas, synthetic gas and fuel gas as well as and from ethylamine is made to absorb renewable process acid gas desulphurization. Motherland relatively mature, industrial application instance has many been realized preliminary, such as emission desulphurisation, wet desulphurisation loop fluid circulation and regenerationzaisheng, etc. With Compared with mature development of the physical and chemical methods, the biological compared to the biochip method has its special superiority, such as low - cost, second pollution small, and so on.

Key words: hydrogen sulfide; biotreatment; hydrogen sulfide containing gas; purification

硫化氢 (H₂S) 是一种对人体和环境有着很大危害的有毒有害气体, 它的存在不仅会引起设备和管路的腐蚀, 而且严重威胁人身健康安全。国内外已有处理 H₂S 气体的很多方法, 依其弱酸性和强还原性而进行脱硫可分为物理法、化学法、生物法。

物理法和化学法发展较早, 均已较成熟。而生

物法脱硫是 20 世纪 80 年代发展起来的常规脱硫替

收稿日期: 2008 - 10 - 14; 修改稿日期: 2009 - 03 - 18。

第一作者简介: 苗茂谦 (1955—), 男, 教授, 高级工程师, 干法脱硫专家, 从事催化净化理论研究。电话 0351 - 7027417; E - mail sxclean@126.com。联系人: 宋智杰, 研究方向为生物法脱硫硫化物净化理论。电话 0351 - 7026747; E - mail songzjnm@126.com。

代新工艺,通过微生物菌群的作用,可将硫化物转化为单质硫并回收。生物脱硫按微生物在装置中的存在形式及发展先后顺序可分为生物过滤法、生物洗涤法和生物滴滤法3种方式。

生物法脱硫是应时代与技术发展的要求而诞生的,其具有设备简单、成本低、环保清洁、二次污染小等特点,是极具发展潜力的脱硫新方法^[1-3],引起了国内外越来越多的研究。目前尚需解决的问题是工艺改进、高效反应器设计、新型填料开发等问题。本文作者主要对生物法脱硫的现状、工业应用特点及生物法脱硫技术存在的问题进行讨论。

1 脱除机理

生物法净化恶臭废气的机理最初是由荷兰学者 Ottengraf 提出的^[4],该机理认为生物法处理含 H₂S 气体一般经过3个步骤^[3-7]:①H₂S 废气从气相转移到液相或固体表面液膜,此过程遵循亨利定律;②液相或固体表面液膜中的 H₂S 气体在浓度差的推动下扩散到生物膜内,被微生物吸附、吸收;③进入微生物细胞的 H₂S 气体被微生物作为营养物质和能源分解、利用,将污染物去除。

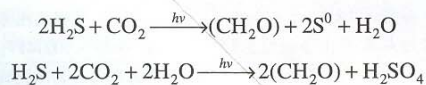
2 菌种筛选

硫元素作为自然界存在的重要元素之一,也是构成生物有机体必不可少的一种元素。自然界硫的转化主要是在微生物直接或间接参与下完成的。能够氧化硫化物的微生物种类很多,研究较多的为光合硫氧化菌和化能无机营养硫氧化菌。它们以无机硫为营养,二氧化碳为碳源,在有氧或无氧条件下把 H₂S 转化为硫单质或硫酸盐。

2.1 光合硫氧化菌

光合细菌是自然界单质硫的主要作用者。光合细菌种类繁多,但只有一些种类的紫色硫细菌 (*Chromatiaceae*) 和绿色硫细菌 (*Chlorobiaceae*) 的一些种类能代谢硫化物,紫色无硫细菌 (*Rhodospirillaceae*) 只有极少数能忍受并利用较高浓度的硫化物^[8-10]。

在厌氧光照条件下,光合细菌以 H₂S 为供氢体,CO₂ 为碳源合成菌体细胞成分,而 H₂S 被氧化成 S⁰ 或进一步氧化成硫酸,单质硫沉积在细胞外。光合细菌的脱硫反应可表示如下^[11-13]

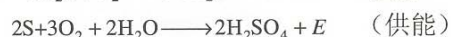
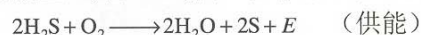


式中, $h\nu$ 表示“光照条件”; (CH₂O) 表示糖类等有有机物质。

光强和加硫速率控制在一定范围内,即在 Cork 等^[13]研究得出的“加 S²⁻速率与光强”关系曲线上, S²⁻ 可以完全转化为单质硫。

2.2 化能无机营养硫氧化菌

这类细菌通常称之为硫化细菌,包括6个属:硫杆菌属、硫化叶菌属、小杆菌属、大单孢菌属、卵硫菌属和硫螺菌属^[7,9,14]。现今生物脱硫中广泛应用硫杆菌属 (*Thiobacillus*),它能使硫或硫酞的不完全氧化物转化为硫酸等,在氧化无机硫化物的过程中获得能量,并以 CO₂ 为主要碳源合成细胞成分。



式中, E 代表能量, (CH₂O) 表示糖类等有有机物质。

常见的硫杆菌属菌种有排硫杆菌 (*T.Thioparus*)、化硫硫杆菌 (*T.Thiooxidans*)、氧化亚铁硫杆菌 (*T.Ferrooxidans*) 和脱氮硫杆菌 (*T.Denitrificans*) 等^[6,15]。这些细菌可以在缺氧、强酸性等环境下生长,但大部分以氧气为电子受体,氧化硫化氢将其转变为硫酸盐或元素硫。

3 处理设备与技术

生物法处理含 H₂S 气体的设备主要有3种形式:生物过滤池 (biofilter)、生物滴滤池 (biotrickling filter) 和生物洗涤池 (bio-scrubber)^[3,16]。前两者属于生物膜的范畴,后者属于活性污泥法的类型。

3.1 生物过滤池法

图1所示为典型的生物过滤池系统示意图。其原理:生物净化含 H₂S 的气体是一个气体扩散和生化反应的综合过程。含 H₂S 的气体首先进入调节器

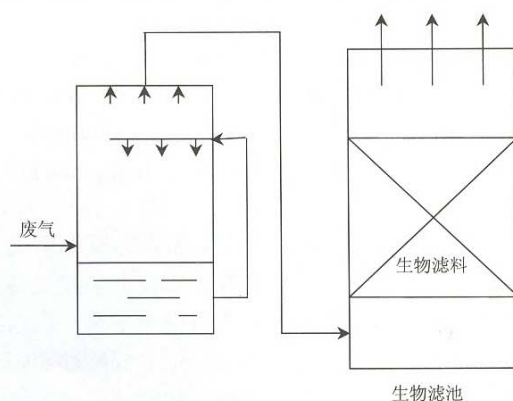


图1 生物滤池装置示意图

进行润湿, 然后进入生物滤池。当润湿的气体通过附有生物膜的填料层时, 气体中的 H_2S 等恶臭物质溶于水, 被附着在填料表面的微生物吸附、吸收, 在生物细胞内分解为 H_2O 、 S 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 等无害小分子物质, 有时可能还含有 CO_2 、 NO_3^- 等无害小分子物质。净化后的气体经过排气口排出。

生物过滤池法的特点是体系中的微生物固定附着在填料上, 而且所用填料可以为微生物提供足够的养分, 无需另外添加营养物质, 填料的使用寿命视种类一般为 3~5 年, 因此具有设备少、操作简单、不需外加营养物、投资运行费用低、除臭效率高等优点。其缺点是反应条件控制难、占地面积大, 基质浓度高时, 因生物量增长快而易堵塞填料、影响传质效果。

Patricio 等^[17]以泥煤作为填料, 利用排硫硫杆菌净化 H_2S 气体, 在温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值为 5.5~7、气体流速为 $0.03\text{ m}^3/\text{h}$ 、 H_2S 进气浓度为 $3.35\text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 去除率可达 100%。Malhautier 等^[18]利用活性污泥作生物滤池填料, 处理含 H_2S 和 NH_3 的废气, 去除率分别为 100% 和 80%, 可是当大量 H_2S 气体被氧化时可能会对硝化菌的生长和活性产生环境压力。郭兵兵等^[19]对石化企业污水处理场曝气池逸散的含 H_2S 、有机硫化物、苯系物的恶臭废气进行除臭小试验研究, 选用植物纤维无定型填料, 在处理气量为 $0.6\sim 1.8\text{ m}^3/\text{h}$ 、空速为 $10.1\sim 90.0\text{ s}^{-1}$ 时, 对废气中 H_2S 、有机硫化物、苯系物的去除率分别大于 97.2%、87.2%、93.7%; 该生物填料塔有很强的抗负荷冲击能力, 在污染物浓度波动 108 倍的情况下, 污染物的去除率仍能保持在 99.3% 以上。小型试验后, 郭兵兵等^[20]又进行了气量为 $200\text{ m}^3/\text{h}$ 的中型试验研究, 填料改用由抚顺石油化工研究院开发的生物填料 (具有易附着微生物, 保湿性优良的特点), H_2S 、有机硫化物、苯系物浓度的平均去除率分别为 100%、95.6%、97.2%。

土壤法和堆肥法可以划归为生物过滤法。早在 1957 年, 美国的 Pomeoy 就申请了利用土壤法处理 H_2S 臭气的专利^[21], 这也是生物法除臭在工业上的最早应用。堆肥法是土壤法的进一步发展, 形式与土壤法相似, 但好氧菌密度比土壤法高, 设备占地少, 处理效果好。这两种方法起步早, 发展得都较成熟, 应用较广泛。

生物过滤法中生物相和液相都不流动, 只需一个反应器, 气、液接触面积大, 适合处理流量大、含硫化物浓度低的废气; 但其占地面积大、需投加营养物质、填料需定期更换、易堵塞等缺点影响其

广泛应用。近年来, 生物滤池开始应用于难降解恶臭废气的处理^[7]。

3.2 生物滴滤池法

图 2 所示为典型的生物滴滤池系统示意图。其原理: 生物滴滤池是介于生物过滤池和生物洗涤池之间的生物除臭装置, 该装置与生物过滤池的最大区别在于其填料上方喷淋循环液, 在循环液中接种了经污染物驯化的微生物菌种。含有 H_2S 的气体经过或经过预处理, 进入生物滴滤池。当润湿的气体通过附有生物膜的填料层时, 气体中的 H_2S 等物质溶于水, 被循环液和附着在填料表面的微生物吸附、吸收, 达到净化气体的目的。净化后的气体经过排气口排出。

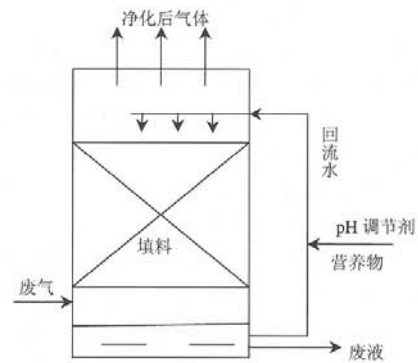


图 2 生物滴滤塔装置示意图

生物滴滤池法的特点是体系中的微生物既有固定附着在填料上的, 也有悬浮在循环液中的, 其兼有生物过滤池和生物洗涤池的双重作用。生物滴滤池有设备少、操作简单、液相和生物相均循环流动、生物膜附着在惰性填料上、压降低、填料不易堵塞、对污染物的去除效率高的优点; 其缺点是需外加营养物质, 运行成本较生物滤池高。

Sercu 等^[1]研究了一种氧化硫硫杆菌的除臭效果, 一定范围内改变进气 H_2S 的浓度、空气进气速率以及 pH 值的降低等对除臭效率无影响, 均可达到 100% 的效果。章黎笋等^[22]用实验室分离纯化的菌种对制药厂污水站 H_2S 废气净化进行了研究, 废气流量为 $11.3\text{ m}^3/\text{h}$, H_2S 的平均去除率达 96.0%, 稳定运行情况下, H_2S 的去除负荷平均值为 $111.4\text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。齐国庆等^[23]利用自主设计的分段填料塔处理化工污水厂水解酸化池池面含 H_2S 浓度为 $8\sim 30\text{ mg}/\text{m}^3$ 的恶臭气体, 用实验室驯化培养的菌悬液接种, 挂膜驯化后可使 H_2S 降到 $0.06\text{ mg}/\text{m}^3$ 以下。朱建斌等^[24]采用以陶粒为填料的生物塔对 H_2S 为代表的臭气进行生物脱除实验, 以污泥作菌源, 在进

气浓度为 900 mg/m^3 、负荷为 $4.915 \text{ g H}_2\text{S}/(\text{kg 填料} \cdot \text{d})$ 时, H_2S 去除率为 99.4% , 出气浓度为 2 mg/m^3 。

李建锁等^[25]进行的脱除 H_2S 试验, H_2S 去除率 $>98\%$ 。实际运行中, 在负荷达 $3600 \text{ H}_2\text{S g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 空速为 24.0 s^{-1} , 净化仍能达到排放的要求。邵立明等^[26]利用海藻酸钠包埋固定化微生物颗粒填充的生物滴滤塔进行 H_2S 去除的研究, 取污泥作菌源, H_2S 去除率 $>96\%$; 超负荷运行造成的气流阻力上升和去除率下降可通过反冲洗与低负荷 [$<2000 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$] 运行恢复; 停气 12 h 再启动去除率恢复时间 $<26 \text{ h}$ 。黄兵等^[27]采用生物膜填料塔净化低浓度 H_2S 气体, 净化率达 95% , 生化去除量稳定在 $190 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

周炜煌等^[28]用污泥作菌源, PYC 强化挂膜陶瓷滤料作填料研究了含 H_2S 和 NH_3 气体的净化, 去除效率均可达 90% 以上; 实验表明生物膜的培养驯化采用快速挂膜法适于小试试验, 对于中试或实际的工程宜使用滴滤法挂膜。闫凯等^[29]对化工污水厂含较低浓度 H_2S 、 NH_3 、VOCs 的恶臭混合气体进行研究, 选用陶粒作填料, H_2S 、 NH_3 、VOCs 去除率分别为 99.0% 、 97.9% 、 99.6% , 对 H_2S 、 NH_3 、VOCs 的总去除负荷可达 $116.4 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 在现场气体浓度波动较大的情况下, 仍可以达到很好的净化效果。

生物滴滤法水流连续循环通过填料, 塔内微生物数量大, 生长条件容易调节, 不用更换滤料, 可承受较大的污染负荷, 脱硫效率高等导致其成为生物脱硫研究中的重点, 越来越吸引人们的兴趣。

3.3 生物洗涤池法

图3所示为生物洗涤装置图。生物洗涤池又称生物洗涤器, 实际是一个悬浮活性污泥处理系统, 对含 H_2S 气体的去除过程分为吸收和生物降解反应两个过程。生物洗涤池由传质洗涤器和生物降解反应器组成, 含 H_2S 的气体首先进入洗涤器, 与惰性

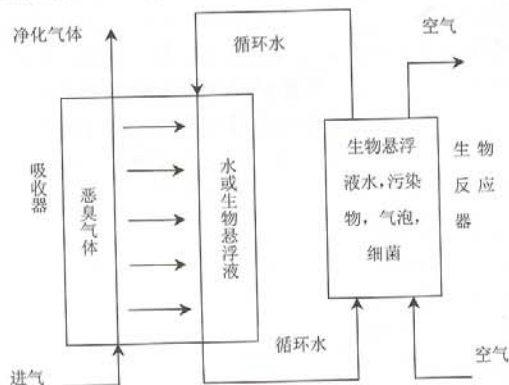


图3 生物吸收装置示意图

填料上的微生物及由生化反应器过来的泥水混合物进行传质吸附、吸收, 部分有机物在此被降解, 液相中的大部分有机物进入生化反应器, 通过悬浮污泥的代谢作用被降解掉, 生化反应器出水进入二沉池进行泥水分离, 上清液排出, 污泥回流。

生物洗涤法也即活性污泥洗涤装置法, 其特点是水相和生物相均循环流动, 生物为悬浮状态, 洗涤器中有一定生物吸附和生物降解作用。其优点是反应条件易控制, 压降低, 填料不易堵塞; 但设备多, 需外加营养物质, 成本较高, 填料比表面积小, 限制了除 H_2S 等易溶气体外的微溶化合物的应用范围。

Dijkman 等^[30]用包含 72 m^3 固定生物膜的生物洗涤器在中性条件下处理 $400 \text{ m}^3/\text{h}$ 气量的沼气, H_2S 去除率达 99% 以上。阿尔伯特和塞斯^[31]发明了一种从气体物流中除去包括 H_2S 、羰基硫化物和二硫化碳的硫化物的方法, 可用于天然气的脱硫, 脱硫效率高达 98% , 甚至可达到 100% 。Nishimura 等^[32]利用多个泡沫板密闭塔的生物法处理了污水处理中产生的 H_2S 气体, 进气速率为 $40 \text{ m}^3/\text{h}$, H_2S 浓度为 $2 \text{ g}/\text{m}^3$ 时, 效率可达 99% 以上。

生物洗涤法可以处理大气量的气体, 操作处理单元容易控制, 生物量累计保证有效的污染物降解能力, 因此其具有一定的应用价值; 但设备多, 成本高, 需投加磷、钾等营养物质, 不适合处理低浓度的含 H_2S 气体; 而且处理能力依靠气体的溶解, 只能有效处理具有高溶解度的 H_2S 、 NH_3 等气体, 这限制了其应用范围和研究价值。

3.4 其它生物脱硫方法

生物脱硫法的3种设备形式组合, 效果好, 脱硫效率高。Janssen 等^[33]以纯氧供气, 氧气与含硫化物比值控制在 $0.6 \sim 1.0$ 范围时, 产流量最大, 为 73% ; 该比值低时, 产物大多为硫代硫酸盐; 高时, 多为硫酸盐。羌宁等^[34]采用生物滴滤区和生物过滤区串联的两级生化区对设定气体负荷为 $140 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的含 H_2S 恶臭气体进行现场工业化试验。其中第一级生化段的 pH 值控制在 $2 \sim 5$ 的范围, 主要去除 H_2S 废气, 同时也可吸收 NH_3 等碱性恶臭气体; 第二级生化段的 pH 值控制在 $6 \sim 9$ 的范围, 主要去除其它恶臭组分, 以纤维表面附着活性炭 (ACOF) 为挂膜介质, H_2S 的净化效率可大于 99% , 在气体负荷增大到 $240 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, H_2S 的净化效率也能达到 95% , 系统表现出良好的抗负荷冲击能力, 在 10°C 左右时, 系统的 H_2S 净化效率仍能达到 90% 。

利用生物和化学相结合的方法脱除硫化物效果

很好, 该方法得到发展。Mesa 等^[35]研究了 H₂S 被硫酸铁溶液吸收转变为硫酸亚铁和单质硫, 硫酸亚铁又可以被氧化亚铁硫杆菌氧化再生, 但培养板上的沉淀需要定期处理, 以免影响气体的扩散。李万全等^[36]进行了微生物培养液和酸性 Fe₂(SO₄)₃ 溶液脱除 H₂S 的研究, 结果表明: 利用微生物培养液脱 H₂S 比单纯使用酸性 Fe₂(SO₄)₃ 溶液的效果好, 以氧化亚铁硫杆菌培养液作吸收剂 45 min 后, H₂S 脱除率仍保持在 90% 以上; 微生物培养液脱 H₂S 后的副产物硫磺颗粒易于固液分离, 该副产物硫磺具有亲水性, 不会造成反应器及管道的堵塞, 在工业应用上优于具有疏水性的升华硫和酸性 Fe₂(SO₄)₃ 溶液脱 H₂S 产生的硫。陈晓等^[37]研究了氧化亚铁硫杆菌培养液脱除含 H₂S 气体的工艺条件, 气体流速 60 mL/min, 初始 C_{Fe³⁺} 为 10 g/L, 初始 pH 值为 2.0, H₂S 气体脱除率可以稳定在 90% 左右。试验表明利用生物法脱除 H₂S 效率更高, 产物硫单质更易于分离, 与传统的物理法和化学法相比更具应用价值。

4 工业应用现状

随着气体净化技术的不断发展, 人们一直在寻找高效、安全、经济、易操作的脱硫技术, 为此, 国内外做了大量的研究。Shell 和 Paques 公司联合开发了一种名为 Shell-Paques (壳牌-帕克) 的生物脱硫技术, 并将其成功应用于各个工业领域中的含 H₂S 气体的净化过程。中国科学院过程工程研究所开发了气体生物脱硫集成技术, 获得了具有应用价值的微生物和反应器。

4.1 Shell-Paques 生物脱硫技术

Shell-Paques 工艺^[38]是从气相物流中脱除硫化氢并以元素硫的形式进行硫磺回收的生物反应过程。其工艺过程: 在洗涤塔内, 含有 H₂S 的气相物流与含有硫磺细菌的苏打水溶液接触, H₂S 被苏打水吸收, 然后富液进入生物反应器内再生, 生物反应器内有一个充气箱, 硫化物在一种无色硫磺杆菌的作用下生成元素硫, 该过程反应器内必须通风才能够进行。其原理如下所述。

(1) 生物学原理 生物硫循环属于自然界众多物质循环之一, 其循环主要依靠硫化物的氧化和还原来进行, 低价硫化物(如硫化氢、元素硫或硫代硫酸盐)在氧化过程中所释放的能量主要用于生物体生长, 同时硫化物也是生产氨基酸和蛋白质的必要成分。

(2) 化学原理

①吸收塔中(高压, 0.2~8 MPa)

CO₂ 吸收 $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ (消耗 OH⁻)
碳酸盐生成 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (消耗 OH⁻)

H₂S 吸收 $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ (消耗 OH⁻)
 $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$

聚硫化物的生成 $2\text{HS}^- + \text{S}_8 \rightarrow 2\text{HS}_5^-$

②生物反应器中(常压)

生成硫磺 $\text{HS}^- + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/8 \text{S}_8 + \text{OH}^-$ (生成 OH⁻)

生成硫酸盐 $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (消耗 OH⁻)

生成硫代硫酸盐 $2\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

硫的氧化 $1/8\text{S}_8 + 3/2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (消耗 OH⁻)

碳酸盐分解 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (生成 OH⁻)

碳酸氢盐的分解 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ (生成 OH⁻)

与传统脱硫技术相比, Shell-Paques 工艺具有十分明显的优势^[39]:

①Shell-Paques 生物脱硫技术具有在以低硫煤为原料的中小型合成氨厂和甲醇厂净化装置所产酸性气脱硫工段应用的可能性;

②Shell-Paques 生物脱硫工艺实现了过程环保、安全操作和维护简单;

③Shell-Paques 生物脱硫工艺对原料适应性强, 适用 H₂S 浓度范围为 (50×10⁻⁶)~100%, 原料压力为 1~10 MPa;

④Shell-Paques 生物脱硫工艺完全适应酸性气中高 CO₂/H₂S 比值, 当该比值大于 80 或更高时, 不会降低该工艺的气体净化度和增加溶剂消耗;

⑤硫化氢脱除率可达 >99.99%, 处理后物流中 H₂S 浓度小于或等于 4×10⁻⁶, 完全可以达到国家环保排放指标;

⑥Shell-Paques 生物脱硫装置抗冲击能力强;

⑦生物硫磺具有亲水性, 避免了设备堵塞和腐蚀现象;

⑧生物硫磺是一种有使用价值的产品, 可以直接作为肥料使用也可以作为生产含硫复合肥的原料。

荷兰壳牌全球解决方案国际公司与荷兰帕克公司(致力于生物技术开发的一家公司)合作共同开发的壳牌-帕克工艺在 2002 年投入生产运营。之前, 由荷兰帕克公司开发的生物脱硫工艺(主要是用于低压沼气的处理过程)于 1993 年建成第一套沼气脱

硫装置并顺利开车,截至 2005 年全世界已有 45 套该生物脱硫的商业化装置投入使用。现在已在石油化工、天然气加工、化工等多个行业建成了处理能力超过 $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 的气体生物法脱 H_2S 制单质硫生产线近 30 个;2008 年该公司还在我国率先建成世界上首套烟气脱硫 (SO_2) 的示范线(机组规模 125 kW)^[40]。在 1997~1998 年两年间德国壳牌天然气厂针对生物脱硫工艺在高压天然气方面的应用进行了广泛试验,于 2002 年建成首套用于处理天然气的商业化装置在加拿大的 Bantry 开车运营。2002 年第一套 Shell-Paques 生物脱硫装置在加拿大开车,2004 年中期第二套 Shell-Paques 装置也在加拿大投入运行,2004 年末和 2005 年 5 月美国有两套用于处理高压天然气的 Shell-Paques 生物脱硫装置投入运营。另外,壳牌全球解决方案公司、帕克公司和 UOP 三家公司合作,共同开发出适于炼油领域的生物脱硫工艺,如 THIOPAQ,截至 2005 年已有一套 THIOPAQ 装置在炼油领域投入使用,其硫磺回收能力可达 13 t。

4.2 气体生物脱硫集成技术与工程示范

中国科学院过程工程研究所^[40]承担了“气体生物脱硫集成技术与工程示范”项目,其开发的气体生物脱硫集成技术脱除气体中的 SO_2 或 H_2S ,并制备单质硫资源,实现了废弃物资源化、无害化和高值化。

中国科学院过程工程研究所研发的采用生物技术从气体中脱除 SO_2 和 H_2S 技术,现已完成了新工艺所涉及的全部关键技术研究,并形成了成套处理技术,建立了主流线扩试线。其核心技术有如下方面。

(1) 成功研制出用于燃气、天然气(含 SO_2 、 H_2S) 高效生物吸收用液体分布器、立体塔板和规整填料,建成含硫气体高效吸收量设计专用软件。

(2) 分离得到两株硫酸盐还原菌 IPE-SRB1 和 IPE-SRB2,该菌种具有极强的矿化有机物能力,能够耐受 5%~8% 的 NaCl,具有接近理论值的有机物消耗量(还原硫酸盐所消耗的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 低于 0.7,接近理论值 0.67),具备工业价值,是目前报道的最具工业价值的硫酸盐还原菌之一。

(3) 将具有国际先进水平的 EGSB 反应器移植到 SO_x 生物厌氧还原处理,使得反应器中硫酸盐还原菌的持菌量较传统提高 30%,反应器的硫负荷提高 50% 以上,设备占地面积减少 60% 以上。

(4) 获得一株高活性的 IPE-SRB1 菌,其生长所需要的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值 0.69,过程无需补充碱,完全满足工业需求。

(5) 获得了一株自养型硫选择性氧化菌 IPE-SOR1,可以选择性地将水中的 H_2S 氧化成单质硫,硫负荷达到 $30 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上,停留时间小于 1 h,得到纯度超过 90% 的晶体硫磺。

与传统脱硫技术相比(以 SO_2 为例说明),本技术的优点如下所述。

(1) 生物脱硫技术在吸收过程中,将有超过 95% 的 SO_2 被吸收到液相中,而且能够同时将烟气中绝大部分粉尘、汞等重金属离子去除,可以实现多污染一步去除。

(2) 生物脱硫技术通过生物催化反应,直接将烟气中绝大部分 SO_2 转化成我国非常短缺的硫磺进行回收。

(3) 生物法脱硫可直接以有机废水或废渣为电子供体,既满足生物脱硫对电子供体的需求,又处理了有机废水或废渣,以废治废,因此特别适合化工和石化企业废气脱硫。

(4) 生物脱硫技术不适用石灰作为吸收物,不仅有效避免了固体废弃物的产生,而且没有石灰粉尘污染,属于国际上优先选用的绿色技术。

5 结 语

近几十年来生物法处理 H_2S 气体的技术国内外已做了大量的研究,其成本低、安全、除硫效率高、不易造成二次污染,且产生的硫磺可加以综合利用,这对排放指标控制和环境保护是十分有利的,工业应用价值很高。随着技术的进步和新工艺的开发,生物法脱除 H_2S 将在废气处理、天然气净化和石油脱硫等工业领域得到广泛的应用。

然而生物法脱硫也存在以下问题:脱硫速率慢;以低浓度 H_2S 气体的脱除为主,高浓度 H_2S 气体脱除率不稳定;对 H_2S 等无机硫脱除率高,有机硫脱除率差;处理难于生物降解或难溶于水的混合气体不能有效地发挥作用等。今后重点应发展以下几个方面。

(1) 扩展处理应用范围。混合气体是实际中经常遇到的,而混合气体成分复杂对微生物的生长繁殖影响较大,应培养和筛选脱硫效率高、适应性强、遗传稳定性高的新菌株;另外,需要加强处理疏水性和难降解废气技术的研究和开发。

(2) 新工艺开发、高效反应器设计和研发新型填料。气体中存在生化性较差的成分,不适宜生物法,为解决这些问题,需开发新工艺;为实现工业放大及自动化,需开发高效、连续流及流动效果稳定和封闭式、一体化、占地面积小的生物反应器;

为提高脱除效率，应重点研究适宜微生物大量生长繁殖、比表面积大、亲水性强、孔隙率大、强度高的新型填料和组合填料。

(3) 加强降解动力学及其作用机理的研究。研究生物降解动力学，确定优化参数，有利于改进和发展动力学模型，改善生物脱除性能；加强对微生物生理特性及其与混合气体相互作用机理规律的研究，有利于控制适宜的条件，实现最大比例的脱除及回收。