



文章栏目: 环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.201901037

中图分类号 X703

文献标识码 A

王姝琼, 梁存珍, 刘娴静. 批量反应器中碱法生物脱硫运行参数的优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 3005-3011.

WANG Shuqiong, LIANG Cunzhen, LIU Xianjing. Optimization of operating parameters of alkali biological desulfurization in the batch reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 3005-3011.

批量反应器中碱法生物脱硫运行参数的优化

王姝琼¹, 梁存珍^{1,*}, 刘娴静^{1,2}

1. 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617

2. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022

第一作者: 王姝琼(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 生物脱硫。E-mail: 18800146646@163.com

*通信作者: 梁存珍(1973—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染防治等。E-mail: liangcunzhen@163.com

摘要 针对碱法生物脱硫过程中硫化物氧化产物难以控制的问题, 在 1 个批量反应器中, 依次研究了碱法生物脱硫效果受硫化物浓度、盐度、ORP、DO、温度等参数的影响。结果表明: 反应器内脱硫过程从硫化物浓度为 500 mg·L⁻¹ 开始, 脱硫反应可分为迅速下降、停滞和低速下降 3 个过程; 在迅速下降过程中, 53 min 内, 硫化物浓度迅速降至约 320 mg·L⁻¹, pH 从 7.0 上升至 8.6; 停滞过程中, 硫化物浓度在 320~280 mg·L⁻¹ 停留了约 80 min, pH 缓慢降低; 在低速下降过程中, 硫化物浓度以较低速度均匀地下降至 10 mg·L⁻¹ 以下, 硫化物去除率低, pH 降至 7.0 以下。在迅速下降过程中, 脱硫效率最大, 主要氧化产物为单质 S, ORP 值在 -400 mV 保持不变。在盐度不高于 3.5%、温度为 30 ℃、DO 浓度为 2 mg·L⁻¹ 时, ORP 值为 -400 mV, 可控制脱硫反应一直保持在迅速下降过程中, 可以实现高效脱硫。

关键词 批量反应器; 碱法生物脱硫; 硫化物去除; 盐度

沼气、天然气、页岩气等能源中都含有一定量的 H₂S, 已成为影响这些能源安全应用的重要因素之一^[1-3], 这些能源在综合利用前须对 H₂S 气体进行脱除。脱除 H₂S 的方法主要包括化学法和生物法^[4-6]。生物法脱硫在工程中的应用非常广泛, 它具有运行条件温和、去除 H₂S 比例高、耗能量少, 并且几乎无废液生成等优点^[7-9]。根据脱硫细菌适宜环境的差异, 生物脱硫法可分为酸法生物脱硫和碱法生物脱硫^[10]。氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌是酸法生物脱硫中常用的 2 类细菌^[11-12], 其氧化产物主要是 SO₄²⁻, 生物反应器中的溶液呈酸性, pH 通常为 2~6。碱法生物脱硫通常采用排硫硫杆菌作为脱硫细菌进行生物脱硫^[13-14], 氧化产物主要是单质 S, 生物反应器中溶液呈碱性。碱法生物脱硫工程由吸收塔和生物反应器 2 部分构成。在吸收塔中, H₂S 气体和碱性溶液进行逆相接触后被吸收在碱液中, 这个过程对 H₂S 的吸收效率高、停留时间短。在生物反应器中, 溶液中的硫化物先与 O₂ 反应生成单质 S, 同时伴随着 OH⁻ 的产生。但是在脱硫反应中, 部分单质 S 也会与 O₂ 反应产生 SO₄²⁻ 和 H⁺, 为保证较高脱硫效率, 必须补充碱中和这些 H⁺, 中和反应产生的盐会增加系统的盐度, 为了维持脱硫细菌的活性, 通过定期补充部分清水以控制吸收液的盐度。此外, 产生的单质 S 可被进一步回收利用, 碱法生物脱硫反应如式 (1)~式 (3) 所示。

收稿日期: 2019-01-05; 录用日期: 2019-04-07

基金项目: 北京盈和瑞环境科技股份有限公司合作研究项目



荷兰帕克公司自1993年开发沼气碱法生物脱硫工艺,并且在多个行业得到应用,但是对于在生物脱硫过程中如何增加单质S的生成比例,并无相关报道。SAN-ALERO等^[15]开发了一套全好氧生物脱硫装置, H_2S 去除率超过80%,这套装置利用吸收塔和鼓泡塔生物反应器进行耦合。SONG等^[16]开发了上流式内循环缺氧反应器, H_2S 去除率最高可达95.2%。陆慧锋等^[17]对一体式沼气安全脱硫反应器的使用进行优化,沼气脱硫率达到93.8%。在刘卫国^[18]的碱法生物脱硫技术的中试项目中,沼气中 H_2S 的含量为3~4 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,硫化物去除率为95%。但因为生物脱硫过程中单质硫的生成率难以控制,除了帕克公司,生物脱硫技术在实际生物脱硫工程中运用较少。

影响碱法生物脱硫氧化产物中单质硫的生成比例的因素很多,对于如何在工程上利用综合性的参数控制生物脱硫运行过程,同时实现较高脱硫效率和单质S的生成率目标的研究不多。本研究在批量反应器中探索硫化物浓度、盐度、氧化还原电位(ORP)、溶解氧(DO)、温度等运行参数对碱法生物脱硫效果的影响,优化碱法生物脱硫技术的控制参数,为实际碱法生物脱硫工程提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置包括1个批量生物反应器、水浴锅、曝气系统、多参数水质分析仪,如图1所示。批量生物反应器(半径为6 cm,高为16 cm)体积为1 100 mL,主要材质为玻璃,为使空气均匀地分布在反应器中,在反应器底部装有砂芯(孔径50~70 μm),空气从反应器底部通入。为控制溶液的温度,将反应器置于水浴锅内。

曝气系统由空压机和空气流量计组成,反应器中溶液的氧气浓度可通过空气流量计调节。多参数水质分析仪(德国WTW公司Multi 3420)可以快速检测溶液的盐度、ORP、pH、DO以及温度参数。

1.2 实验方法

生物反应器中的脱硫污泥取自某沼气生物脱硫工程,污泥的浓度为19 950 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。硫化物模拟废水使用工业级的硫化钠(Na_2S)配制,反应开始时,迅速加入硫化物模拟废水和1:1盐酸(HCl),调节溶液中硫化物的浓度为500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,起始pH调节为7.0。向反应器中添加以固定比例调配的尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)、硫酸镁(MgSO_4)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)营养液,提供脱硫细菌需要的微量元素。在脱硫过程中,添加的 Na_2S 会造成溶液盐度的上升,可通过使用少量自来水置换反应器内的上清液调节溶液的盐度。此外,当脱硫反应中盐度和温度环境发生变化时,须驯化脱硫细菌10 d和4 d,这样可使脱硫细菌充分适应变化后的脱硫环境。硫化物的浓度采用碘量法^[19]测定。

实验探究了脱硫效率受盐度条件变化的影响,生物脱硫效率受DO浓度变化和温度变化的影响,同时研究了实验中ORP和pH随时间的变化过程。

在盐度对脱硫效率的影响实验中,探索了脱硫细菌对硫化物无预吸附和脱硫细菌对硫化物有预吸附2种环境条件下,硫化物浓度变化受盐度条件的变化。控制溶液温度为30 $^\circ\text{C}$,溶解氧约为1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,控制盐度分别为1.5%、2.5%、3.5%、4.5%和5.5%。脱硫细菌对硫化物无预吸附环境^[10]的研究是在上一次生物脱硫反应基本结束时开始的,即硫化物的浓度下降至10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,加入硫

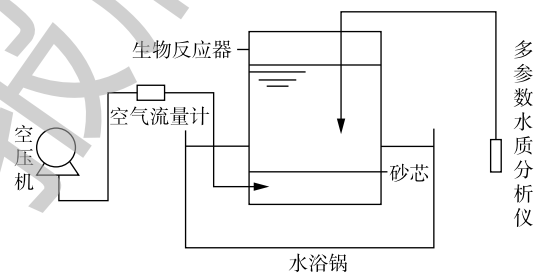


图1 实验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram

化物模拟废水迅速开始实验，研究溶液中硫化物的浓度随反应时间的变化，在实验开始时，硫化物的起始浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。脱硫细菌对硫化物有预吸附环境^[10]的研究是在上一次迅速去除过程基本完成时开始的，可通过 2 次添加硫化物废水实现，当反应器内硫化物浓度降低到 $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时，再次快速添加模拟废水，调节溶液中硫化物浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，然后开始实验。

在 DO 浓度对生物脱硫效率的影响实验中，控制溶液温度为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，盐度为 3.5%，DO 浓度分别为 1、2 和 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在温度对生物脱硫效率的影响实验中，调节溶液 DO 浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，盐度为 3.5%，溶液温度为 15、20、25、30 和 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。化学氧化对脱硫效率的影响实验是指在不加污泥的条件下，在自来水中加入硫化物模拟废水，研究溶液中硫化物的浓度随运行时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 脱硫效率受盐度变化的影响

盐度是生物脱硫效率重要的影响因素之一^[20-21]，如果脱硫细菌在较高盐度环境中仍有较高活性，就能够减少碱法生物脱硫中自来水更换溶液的次数，进而减少脱硫过程中碱液的添加量，降低运行成本。

脱硫细菌在硫化物无预吸附环境下，反应器内硫化物浓度受溶液盐度变化的影响如图 2 所示。溶液 pH 受盐度变化的影响如图 3 所示。硫化物的去除率随着盐度的上升而逐渐减小。当盐度为 1.5%~3.5% 时，在约 343 min 的时间内，硫化物浓度从 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，脱硫效率高，但当盐度上升为 4.5% 和 5.5% 时，硫化物的去除率明显变低。同时，脱硫的过程可分为以下 3 个过程。

第 1 个过程为溶液中硫化物迅速下降过程。在大约 53 min 的运行时间内，反应器中的硫化物被迅速去除。当溶液盐度不大于 3.5% 时，溶液中硫化物浓度降低为 $280\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当溶液的盐度继续上升时，在同样的运行时间内，硫化物浓度仅下降至 $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫化物去除率明显降低。在此过程中，反应器内 pH 由 7.0 快速上升至 8.5 左右，表明在这个运行过程中，硫化物的主要氧化产物为单质 S。

第 2 个过程为溶液中硫化物去除停滞过程。在 80 min 的反应时间内，硫化物浓度基本维持在 $320\sim 280 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液硫化物并无明显减少的现象。当盐度小于 3.5% 时，硫化物浓度变化基本处于停滞状态，约为 $280 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，随着溶液盐度逐渐增加，这个停滞的过程逐渐消失。当盐度被提高至 5.5% 时，溶液中硫化物的去除率明显降低。在这个过程中，溶液的 pH 不再上升反而开始缓慢下降，表明在这段时间内，硫化物的主要产物变为 SO_4^{2-} 。

第 3 个过程为溶液中硫化物低速下降过程。在 210~360 min 的运行过程中，反应器中硫化物的浓度都降低至 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液 pH 下降至 7.0 以下，且下降速度随着盐度的降低而变快，这说明溶

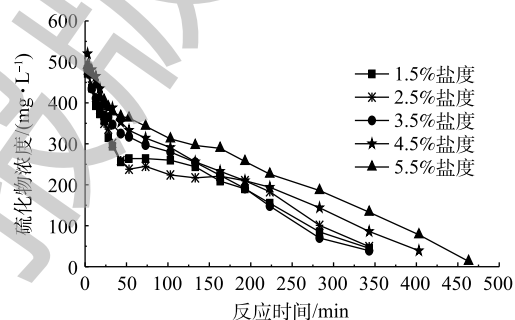


图 2 无硫化物预吸附时硫化物浓度随时间的变化
Fig. 2 Change of sulfide concentration with reaction time under no sulfide preadsorption

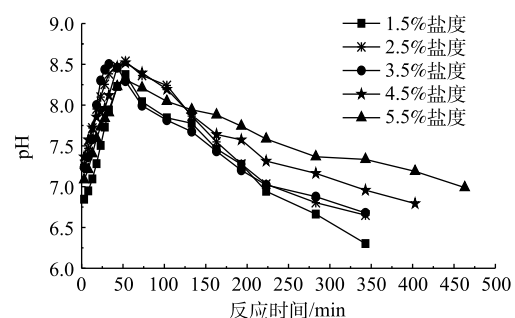


图 3 无硫化物预吸附时 pH 随时间的变化
Fig. 3 Change of pH with reaction time under no sulfide preadsorption

液盐度越小时, 氧化产物中单质 S 的比例越小。

在迅速下降过程中, 硫化物浓度快速下降可能是因为溶液中硫化物被脱硫细菌快速吸附。当脱硫细菌在硫化物浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环境中时, 会将水溶液中的硫化物快速吸附到细菌体内, 使得硫化物浓度迅速减小, 在这个过程中, 脱硫细菌体内的部分硫化物与酶作用, 被氧化为单质 S 和 SO_4^{2-} 。在停滞过程中, 溶液中硫化物浓度的变化很小, 甚至处于停滞状态, 原因可能是经过迅速下降过程中脱硫细菌对溶液中硫化物的快速吸附后, 细菌体内体外的硫化物浓度处于平衡状态, 几乎不再吸附溶液中的硫化物, 所以溶液中硫化物浓度变化处于停滞状态, 在这个过程中, 脱硫细菌主要氧化体内的硫化物。在低速下降过程中, 溶液中硫化物被脱硫细菌吸附和氧化的现象同时存在, 硫化物浓度继续降低, 但由于溶液中大多数的硫化物已经被脱硫细菌吸附氧化, 硫化物浓度降低的速度变慢。为了进一步探索生物脱硫过程中硫化物浓度对脱硫效率的影响, 在脱硫细菌对硫化物有预吸附环境下继续进行研究。

脱硫细菌在硫化物有预吸附环境下, 反应器内硫化物浓度受溶液盐度条件变化的影响如图 4 所示, 溶液 pH 受盐度变化的影响如图 5 所示, 在生物脱硫反应的前 53 min 内, 脱硫效率仍然较高, 但与无预吸附环境相比, 硫化物去除率有所减少。当盐度低于 3.5% 时, 硫化物有预吸附环境与无硫化物预吸附环境相比, 迅速下降过程结束时, 溶液中硫化物浓度由 $280 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 变为 $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明在这个过程中, 溶液中硫化物在有预吸附环境下依旧存在迅速下降的过程, 但脱硫细菌对硫化物的吸附量变少。在停滞过程中, 硫化物浓度的降低过程在改变盐度条件的情况下均产生停滞, 表明此过程脱硫细菌几乎不再吸附溶液中的硫化物, 主要氧化吸附在细菌体内的硫化物。改变盐度条件时, 迅速下降过程中 pH 均快速升高。当盐度降低为 1.5% 时, 溶液 pH 增高为 8.7。与脱硫细菌对硫化物无预吸附环境条件相比, 有预吸附环境下溶液 pH 的峰值会增高, 这表明当硫化物浓度较高时, 氧化产物中单质 S 的比例会增加。综上所述, 如果能够使得生物脱硫的过程一直被控制在迅速下降过程中, 就能够在硫化物被快速吸附氧化的同时, 增加氧化产物中单质 S 的比例。控制溶液盐度条件在 3.5% 以内, 可实现较优的脱硫效果。

此外, 随着反应时间的推移, 生物反应器内溶液 ORP 值的变化如图 6 所示。在硫化物浓度迅速降低过程中, 虽然溶液盐度不断上升, 但 ORP 并未发生明显变化, 可以稳定维持在 -400 mV 附近; 在停滞过程中, 溶液的 ORP 发生快速上升的现象, 由 -400 mV 非常迅速地升高到 -150 mV 附近; 在低速下降过程中, ORP

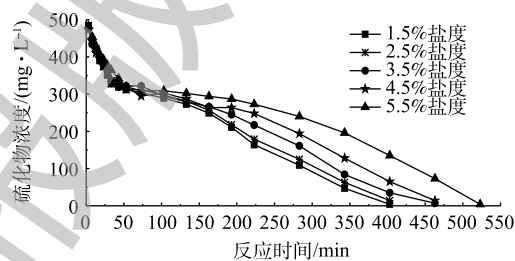


图 4 有硫化物预吸附时硫化物浓度随时间的变化
Fig. 4 Change of sulfide concentration with reaction time under sulfide preadsorption

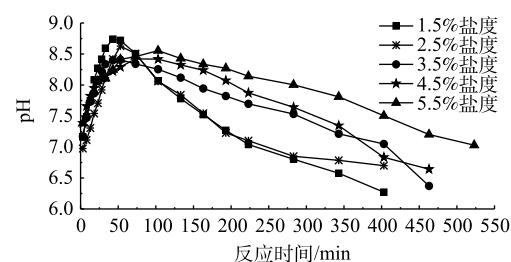


图 5 有硫化物预吸附时 pH 随时间的变化
Fig. 5 Change of pH with reaction time under under sulfide preadsorption

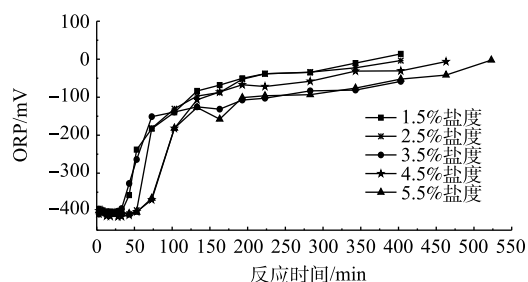


图 6 ORP 随反应时间的变化
Fig. 6 Change of ORP with reaction time

的变化非常缓慢,由 -150 mV 缓慢增高到 0 mV 附近。在实际生物脱硫工程中,如果可以将溶液的ORP值维持在 -400 mV 附近,就能够将控制生物脱硫反应持续在迅速下降过程中,从而达到较好的脱硫效果。

2.2 脱硫效率受DO的影响

为了增加单质S的生成量,减少产物中 SO_4^{2-} ,可通过调节反应器内溶液的氧气含量,控制硫化物的氧化产物^[22-23]。反应器中硫化物浓度受DO浓度变化的影响如图7所示。在生物脱硫反应开始的53 min内,即迅速下降过程中,如果控制溶液中DO浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液中硫化物的浓度以较快的速度从 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低为 $320\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;控制DO浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液中硫化物浓度分别变为 $222\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $218\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时,硫化物的去除率明显高于DO为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的去除率。溶液pH受DO浓度的影响如图8所示,在停滞和低速下降过程中,控制溶液DO浓度为 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下相比,溶液的pH下降速度增快,表明溶液DO浓度较高时,会有更多 SO_4^{2-} 生成。综上所述,若要达到较优的脱硫效果,可通过控制曝气量,使DO浓度保持在 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。

2.3 脱硫效率受温度的影响

适宜的温度能够促进微生物体内生物酶的高效表达,所以温度是保证生物脱硫体系高效运行的重要条件之一^[24]。改变温度环境时,溶液中硫化物浓度的变化情况如图9所示,在迅速下降过程结束后,当温度条件为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硫化物浓度降为 $317\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应器内硫化物去除率随温度条件从 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 而逐渐升高,当溶液温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硫化物浓度仅降低至 $359\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。硫化物去除率在温度达到 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时不再升高,这可能是由于较高的温度环境会抑制脱硫细菌体内的酶的高效表达,对脱硫效果产生影响。值得注意的是,除去高温对酶活性的抑制,在实际生物脱硫工程中,为了维持反应器内较高的温度条件,须增加加热器的运行时间,选择温度条件为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,可在实现较优的脱硫效果的同时降低运行成本。

2.4 脱硫效率受空气氧化的影响

如果反应体系中没有脱硫污泥仅发生化学氧化现象,硫化物浓度随时间的变化情况如图10所示。实验过程中溶解氧浓度大约为 $8.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在无脱硫污泥环境中,经过约4.5 h的充分曝气后,反应器中硫化物的浓度变为 $417\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,仅降低了 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这说明空气氧化较污泥中脱硫细菌对硫化物浓度变化的影响是微不足道的。在生物脱硫的硫化物浓度迅速下降过程中,硫化物的

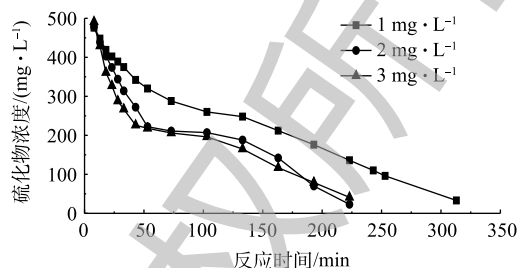


图 7 不同 DO 时硫化物浓度随反应时间的变化

Fig. 7 Change of sulfide concentration with reaction time at different DO

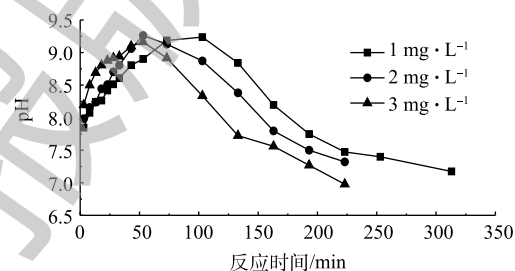


图 8 不同 DO 时 pH 随反应时间的变化

Fig. 8 Change of pH with reaction time at different DO

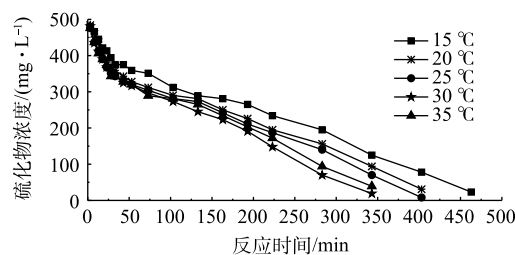


图 9 不同温度下硫化物浓度随反应时间的变化

Fig. 9 Change of sulfide concentration with reaction time at different temperatures

浓度由 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降为 $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 仅需 53 min, 脱硫细菌对硫化物去除作用是空气氧化作用的 16 倍。所以, 在批量反应器中进行碱法生物脱硫运行参数的优化研究里, 空气氧化的因素可忽略不计。

3 结论

1) 脱硫细菌对硫化物的去除可分为迅速下降、停滞和低速下降过程。迅速下降过程约 53 min, 溶液中硫化物浓度由 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速

降低至 $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱硫细菌快速吸附硫化物, 并将体内的部分硫化物氧化为单质 S, 此时, 反应器中 ORP 值稳定地停留在 -400 mV 附近。在约 80 min 停滞过程中, 硫化物浓度持续停留在 $320 \sim 280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内, 脱硫细菌主要氧化细菌体内的硫化物, 几乎不再吸附溶液中的硫化物。在低速下降过程中, 硫化物浓度能够匀速地降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫化物的吸附和氧化同时低速发生。

2) 与脱硫细菌对硫化物无预吸附环境相比, 有预吸附环境条件下, 脱硫效率会降低, 但脱硫效率在迅速下降的过程中依旧最高, 同时会产生更多的单质 S。

3) 在反应器内溶液盐度不高于 3.5%, 温度、DO 浓度条件为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 控制反应体系中 ORP 值一直保持在 -400 mV 附近, 即将生物脱硫反应持续控制在迅速下降过程中, 就能够实现较优的脱硫效果。

参考文献

- [1] 吴檬檬, 于干, 林春绵. 沼气脱硫技术研究进展[J]. 可再生能源, 2012, 30(10): 73-78.
- [2] 陈昌介, 何金龙, 温崇荣. 高含硫天然气净化技术现状及研究方向[J]. 天然气工业, 2013, 33(1): 112-115.
- [3] 杨森林, 许云, 赵晓辉, 等. 生物脱硫在沼气净化中的研究进展[J]. 环境卫生工程, 2019, 27(1): 14-17.
- [4] MAGOMNANG A, VILLANUEVA E P. Removal of hydrogen sulfide from biogas using dry desulfurization systems[C]//International Institute of Chemical, Biological and Environmental. International Conference on Agricultural, Environmental and Biological Sciences (AEBS-2014), Phuket, Thailand, 2014: 65-68.
- [5] 马丽萍, 王倩倩, 唐剑骁, 等. 燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1584-1592.
- [6] 赵增慧, 于力, 梁存珍. 提高湿法烟气脱硫喷淋塔脱硫和除尘效率的探讨[J]. 北京石油化工学院学报, 2014, 22(3): 18-21.
- [7] CANO P I, JOAN C, MARTIN R, et al. Life cycle assessment of different physical-chemical and biological technologies for biogas desulfurization in sewage treatment plants[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 181(20): 663-674.
- [8] CHAIPRAPAT 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.
- [9] 徐波, 何金龙, 黄黎明, 等. 天然气生物脱硫技术及其研究进展[J]. 天然气工业, 2013, 33(1): 116-121.
- [10] 王姝琼. 沼气生物脱硫技术的应用研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2019.
- [11] RODRIGUEZ G, DORADO A D, FORTUNY M, et al. Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92(3): 261-268.
- [12] JAFARINEJINEJAD S. Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SO_x) emissions from the petroleum industry: A review[J]. Chemistry International, 2016, 2(4): 242-253.
- [13] VIKROMVARASIRI N, CHAMPREDA V, BOONYAWANICH S, et al. Hydrogen sulfide removal from biogas by biotrickling filter inoculated with *Halothiobacillus neapolitanus*[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(29):

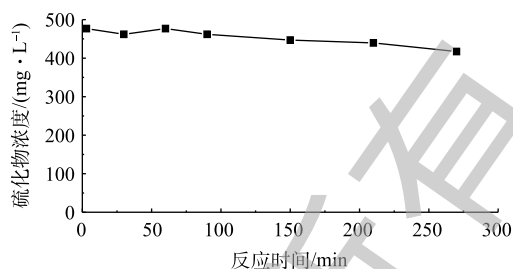


图 10 空气氧化下硫化物浓度随反应时间的变化

Fig. 10 Change of sulfide concentration with reaction time at air oxidation

18425-18433.

- [14] 胡静泊. 生物法处理硫化氢及单质硫回收工艺的研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [15] SAN-ALERO P, PENVA-OJA J M, AVAREZ-HORNOS F J, et al. Fully aerobic bioscrubber for the desulfurization of H₂S-rich biogas[J]. *Fuel*, 2019, 1(241): 884-891.
- [16] SONG Z Y, LI Q, WANG D, et al. A novel up-flow inner-cycle anoxic bioreactor (UIAB) system for the treatment of sulfide wastewater from purification of biogas[J]. *Water Science and Technology*, 2012, 65(6): 1033-1040.
- [17] 陆慧锋, 郑平, 丁爽, 等. 一体式沼气安全脱硫反应器的操作优化和运行性能[J]. *中国沼气*, 2013, 31(3): 3-7.
- [18] 刘卫国. 生物脱硫的关键技术及应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [19] 邢书才, 杨永, 岳亚萍, 等. 碘量法滴定分析中影响分析质量因素的研究[J]. *中国测试*, 2018, 44(9): 44-50.
- [20] 周贤友, 徐瑛, 孙永明, 等. 两段式生物脱硫工艺对沼气中H₂S去除效果的实验研究[J]. *新能源进展*, 2015, 3(2): 105-110.
- [21] 杨金生. 模拟废水生物脱硫技术的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
- [22] THONGNUEAKHAENG W, CHAI PRASERT P. Effect of dissolved oxygen concentrations on specific microbial activities and their metabolic products in simultaneous sulfur and nitrogen removal[J]. *International Journal of Environmental Science & Development*, 2015, 6(4): 235-240.
- [23] NAEGELE H J, LINDNER J, MERKLE W, et al. Effects of temperature, pH and O₂ on the removal of hydrogen sulfide from biogas by external biological desulfurization in a full scale fixed-bed trickling bioreactor (FBTB)[J]. *International Journal of Agricultural & Biological Engineering*, 2013, 6(1): 69-81.
- [24] 王智鹏, 桑义敏, 徐超, 等. 生物法去除厌氧发酵所产沼气中的H₂S[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 5923-5929.
- (本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Optimization of operating parameters of alkali biological desulfurization in the batch reactor

WANG Shuqiong¹, LIANG Cunzhen^{1*}, LIU Xianjing^{1,2}

1. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

*Corresponding author, E-mail: liangcunzhen@163.com

Abstract In order to solve the difficult control problem of the sulfide oxidation products in alkaline biological desulfurization, the effects of parameters, such as sulfide concentration, salinity, ORP, DO, temperature and other parameters on alkaline biological desulfurization were studied in a batch reactor. The results indicate that when the initial sulfide concentrations increased from 500 mg·L⁻¹, the desulfurization in the reactor could be divided into three processes: rapid decline, stagnation and slow decline. During the process of rapid decline, the sulfide concentration decreased rapidly to 320 mg·L⁻¹ within 53 min, and pH increased from 7.0 to 8.6. During the stagnation process, the sulfide concentration maintained 320~280 mg·L⁻¹ for about 80 min, and pH decreased slowly. During the slow decline process, the sulfide concentration decreased below 10 mg·L⁻¹ at uniformly speed, the sulfide removal rate was low, and pH decreased below 7.0. During the rapid decline process, the high desulfurization efficiency reached the highest value and the main oxidation products was elementals S, the ORP maintained -400 mV. At the salinity of not higher than 3.5%, the temperature of 30 °C, DO of 2 mg·L⁻¹, and ORP of -400 mV, the desulfurization reaction could be maintained in the rapid decline process, and the high efficiency desulfurization could be achieved accordingly.

Keywords batch reactor; alkali biological desulfurization; sulphide removal; salinity