

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.17.013

PFS对污泥厌氧消化中沼气脱硫的影响

武鹏崑¹, 崔常桂², 查 凯¹, 王福浩²

(1. 青岛市排水事业发展中心, 山东 青岛 266034; 2. 青岛水务集团有限公司, 山东 青岛 266071)

摘 要: 向污水厂污水处理工艺段投加聚合氯化硫酸铁(PFS),可在实现污水脱氮除磷的同时,显著降低污泥厌氧消化产生沼气中硫化氢的含量,脱硫效果明显优于传统的湿式和干式脱硫工艺。通过对比北方某污水厂污水处理系统投加 PFS 前后沼气中硫化氢含量的变化发现,沼气经传统的湿式和干式脱硫后硫化氢平均含量可由 7 696 mg/m³ 降至 1 476 mg/m³;向 MSBR 池中投加 19.13~24.60 mg/L 的 PFS 后,污泥消化所产生的沼气中硫化氢含量下降到 100 mg/m³ 以下,最低达到 48 mg/m³,沼气无需再经传统脱硫就可直接用于发电。

关键词: 聚合氯化硫酸铁; 沼气脱硫; 硫化氢; 污泥厌氧消化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)17-0075-04

Effect of Polychloride Ferric Sulfate on Desulfurization of Biogas in Sludge Anaerobic Digestion

WU Peng-kun¹, CUI Chang-gui², ZHA Kai¹, WANG Fu-hao²

(1. Qingdao Municipal Sewage Development Center, Qingdao 266034, China; 2. Qingdao Water Group Co. Ltd., Qingdao 266071, China)

Abstract: Dosing of polychloride ferric sulfate (PFS) in sewage treatment process could significantly reduce the content of hydrogen sulfide (H₂S) produced in sludge anaerobic digestion while achieving denitrification and phosphorus removal, and the desulfurization effect was better than the traditional wet and dry desulfurization process. By comparing the content of H₂S produced by sludge digestion before and after adding PFS to the sewage treatment system of a sewage treatment plant in North China, it was found that the content of H₂S in biogas could be averagely reduced from 7 696 mg/m³ to 1 476 mg/m³ after traditional wet and dry desulfurization. After adding 19.13–24.60 mg/L of PFS to the MSBR, the content of H₂S in biogas produced by sludge digestion could be reduced to below 100 mg/m³, and the lowest was 48 mg/m³, indicating that the biogas could be directly used for power generator without traditional desulphurization.

Key words: polychloride ferric sulfate (PFS); desulfurization of biogas; hydrogen sulfide; sludge anaerobic digestion

污泥厌氧消化产生的沼气中含有的硫化氢具有腐蚀性,影响沼气的利用,传统的脱硫方式有干式和

湿式脱硫,但存在成本高、效率低、操作复杂等缺点^[1]。杨光等^[2]通过在厌氧消化污泥中投加

FeCl_3 ,降低了厌氧消化沼气中硫化氢的含量。但是对于在水处理工艺段投加聚合氯化硫酸铁(PFS),对污泥厌氧消化产生的沼气中硫化氢的影响却鲜有报道。

笔者以北方某污水厂为例,对比向污水处理工艺段投加聚合氯化硫酸铁前后污泥厌氧消化产生的沼气中硫化氢含量,分析沼气脱硫的效果及原因。

1 工艺概述

北方某污水厂原采用AB法处理工艺,有厌氧消化罐4座,对中间沉淀池和二次沉淀池污泥进行中温厌氧消化,达到产沼气和污泥减量的目的,然后利用沼气燃烧发电(见图1)。采用湿式和干式脱硫结合的方法去除沼气中的 H_2S 气体,沼气先通过 Na_2CO_3 溶液吸收再经过 Fe_2O_3 氧化脱硫。

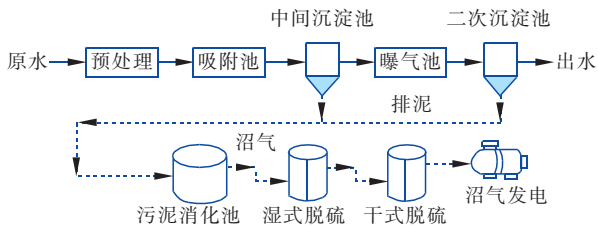


图1 改造前污水处理工艺及沼气脱硫过程

Fig.1 Flow chart of sewage treatment and biogas desulfurization process before reconstruction

2013年该厂完成升级改造,改造后的处理规模为 $16 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,采用MSBR工艺和深度处理系统,引进复合铁酶促活性污泥法,在污水处理工艺主曝气池和深度处理系统投加含量为30%的PFS液体制剂(Fe^{3+} 含量为11%),如图2所示。

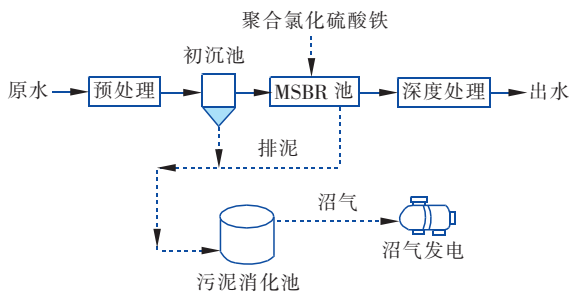


图2 改造后工艺流程

Fig.2 Flow chart of sewage treatment and biogas desulfurization process after reconstruction

2 运行效果分析

2.1 传统脱硫效果

污水处理工艺升级改造之前,采用湿式和干式

脱硫相结合的沼气脱硫工艺,在运行过程中存在碱液和氧化剂需经常更换和补充、工作环境差、设备易腐蚀等缺点,而且脱硫效果不甚理想,2006年—2010年沼气年均产量为 $230.9 \times 10^4 \text{ m}^3$,沼气经湿式脱硫前 H_2S 含量最高达到 $9\,418 \text{ mg}/\text{m}^3$,平均含量为 $7\,696 \text{ mg}/\text{m}^3$,干式脱硫后仍在 $1\,000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上,平均为 $1\,476 \text{ mg}/\text{m}^3$,具体数据见表1。

表1 传统干式和湿式脱硫的效果

Tab.1 Effect of traditional dry and wet desulfurization

| 项 目 | H_2S 均值/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$ | | | 消化池进泥量/ m^3 | 沼气产量/ m^3 |
|-------|--|-------|-------|----------------------|--------------------|
| | 湿式脱硫前 | 湿式脱硫后 | 干式脱硫后 | | |
| 2006年 | 6 268 | 4 400 | 1 625 | 383 761 | 1 787 471 |
| 2007年 | 5 766 | 4 570 | 1 053 | 414 311 | 2 234 947 |
| 2008年 | 8 480 | 6 578 | 1 361 | 402 887 | 2 819 202 |
| 2009年 | 9 418 | 7 770 | 1 905 | 414 320 | 2 680 378 |
| 2010年 | 8 547 | 5 432 | 1 436 | 615 536 | 2 023 925 |

2.2 污水处理段投加PFS后脱硫效果

升级改造期间暂停运行消化池,2014年改造完成后开始运行复合铁酶促活性污泥系统,利用铁离子参与电子传递作用和酶促反应激活剂作用来提高活性污泥微生物生化反应的代谢活性,优化活性污泥絮体结构,在提高微生物抵抗外界环境变化能力的同时提高生物脱氮除磷效率。实际运行结果表明,采用复合铁酶促活性污泥法投加PFS后, $m_{\text{MLVSS}}/m_{\text{MLSS}}$ 可提高12.1个百分点,并且在低温条件下也较普通活性污泥系统具有更高的生物活性^[3],出水水质能稳定达到一级A排放标准。2015年—2019年投加PFS后,进、出水总氮和总磷的变化见表2,可见均优于一级A标准。

表2 2014年—2019年进、出水总氮和总磷的变化

Tab.2 Change of TN and TP of influent and effluent from

2014 to 2019

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

| 项 目 | 进水总氮 | 出水总氮 | 进水总磷 | 出水总磷 |
|-------|-------|-------|-------|------|
| 2014年 | 71.48 | 9.84 | 7.20 | 0.27 |
| 2015年 | 70.78 | 8.44 | 7.51 | 0.23 |
| 2016年 | 68.11 | 8.89 | 7.32 | 0.27 |
| 2017年 | 64.36 | 8.77 | 6.79 | 0.25 |
| 2018年 | 66.51 | 11.76 | 8.20 | 0.30 |
| 2019年 | 64.05 | 12.56 | 10.34 | 0.30 |

2014年—2019年的年均处理水量为 $5\,424 \times 10^4 \text{ m}^3$,为保证生物系统脱氮除磷的效果,根据进水水质变化,污水处理系统中MSBR池内PFS的投加量为 $19.13 \sim 24.60 \text{ mg}/\text{L}$,平均为 $22.20 \text{ mg}/\text{L}$,平均

年投加30%的PFS溶液3 991 t(见表3)。在取得预期脱氮除磷效果的同时,运行中还发现,初沉污泥和剩余污泥经中温厌氧消化所产生的沼气中,对 H_2S 的脱除也取得了显著的协同效果。由于该厂改造前后均为生物处理工艺,且均不具备脱硫功能,沼气和 H_2S 减少的原因与污水处理工艺的改变无关,而是受投加PFS的影响。2014年—2019年,年产沼气的平均量为 $240.37 \times 10^4 \text{ m}^3$,监测沼气中 H_2S 含量发现,其在湿式脱硫前就已降低至 $48 \sim 92 \text{ mg/m}^3$ (见表4)。所以2014年后湿式和干式脱硫装置停止运行,消化池产生的沼气直接用于发电,年发电量约为 $400 \times 10^4 \text{ kW} \cdot \text{h}$,占全厂用电量的25%。消化池进泥为初沉污泥与剩余污泥的混合污泥,在消化产气过程中,初沉污泥产气率远高于剩余污泥,沼气产量的变化主要是由于运行过程中初沉池污泥在消化池进泥中的占比引起的,与消化池自身消化能力无关,也并不单纯受进泥量的影响。

表3 2014年—2019年PFS投加量及 Fe^{3+} 浓度的变化

Tab.3 Change of PFS dosage and Fe^{3+} concentration from 2014 to 2019

| 项 目 | 30% PFS 溶液投加 量/t | PFS 投加 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 消化池 进污泥 量/ m^3 | 消化池中 Fe^{3+} 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|--------|------------------------|--|-------------------------------|---|
| 2014 年 | 3 919.80 | 24.60 | 364 426.0 | 1 183.2 |
| 2015 年 | 3 836.50 | 22.80 | 433 972.0 | 972.4 |
| 2016 年 | 4 289.00 | 23.90 | 389 276.0 | 1 212.0 |
| 2017 年 | 3 950.70 | 21.60 | 466 653.0 | 931.3 |
| 2018 年 | 3 909.30 | 19.13 | 458 757.0 | 937.4 |
| 2019 年 | 4 042.93 | 21.18 | 454 138.0 | 979.3 |

表4 2014年—2019年 H_2S 含量及沼气产量的变化

Tab.4 Change of H_2S content and production of biogas from 2014 to 2019

| 项 目 | 沼气中 H_2S 均值/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) | 沼气产量/ m^3 |
|--------|---|--------------------|
| 2014 年 | 92 | — |
| 2015 年 | 63 | 2 537 934 |
| 2016 年 | 78 | 2 982 702 |
| 2017 年 | 87 | 2 027 045 |
| 2018 年 | 48 | 2 569 799 |
| 2019 年 | 53 | 1 901 279 |

3 原因分析

在MSBR生物池中投加PFS可显著降低沼气中 H_2S 含量,这主要有两方面原因,一是投加 Fe^{3+} 抑制了 H_2S 的产生。污水中的硫主要由硫酸盐和硫化物组成,污水中的硫酸盐在无氧或极少氧条件

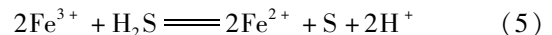
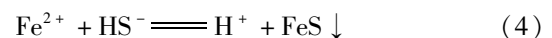
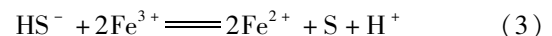
下,由于硫酸盐还原菌(SRB)和反硫化菌的作用,被脱硫还原成硫化物^[4]。在含有硫化物和氧的水中,由于噬硫细菌的作用,将还原性硫化物氧化成硫酸盐。经过生物处理系统的好氧处理后,污水中的硫主要以硫酸盐形式存在于污泥中。

污泥厌氧消化过程中 H_2S 的产生主要在水解酸化阶段,低浓度的 Fe^{3+} 促进 H_2S 的产生,而高浓度的 Fe^{3+} 则抑制 H_2S 的产生,当 Fe^{3+} 浓度达到 150 mg/L 时,即可对 H_2S 的产生起到抑制作用^[5]。MSBR池内 Fe^{3+} 通过剩余污泥进入污泥消化池中,使污泥消化池内 Fe^{3+} 浓度达到 931.3 mg/L 以上,所以在运行中产生了明显的抑制作用。 Fe^{3+} 抑制 H_2S 产生的原因可能是抑制了SRB对硫酸盐的还原。SRB是一类以有机物(如乳酸和乙酸)为营养的异养型细菌,其生长所需营养与代谢产物的运输均通过细菌的细胞膜、细胞壁与环境直接接触完成,当细菌细胞表面被投加 Fe^{3+} 后产生的硫化物沉淀所覆盖时,细胞膜的通透性变差,细胞与周围环境间的物质交换势必将受到阻碍,进而抑制细菌细胞的活性,阻碍细菌细胞的生长增殖^[6]。

二是 Fe^{3+} 对 H_2S 的氧化作用。污泥厌氧消化产气中 H_2S 气体主要来自于硫化物的转化和硫酸盐的还原。气相中的 H_2S 和液相中的 HS^- 、 S^{2-} 存在如式(1)和式(2)所示的溶解平衡。



PFS中的 Fe^{3+} 通过氧化还原反应能显著降低 HS^- 和 S^{2-} 的浓度,进而降低污泥厌氧消化沼气中 H_2S 含量,见式(3)~(5)。



按投加PFS前 H_2S 年产量为 17.77 t (原沼气中 H_2S 为 $7 696 \text{ mg/m}^3$,每年沼气产量为 $230.9 \times 10^4 \text{ m}^3$)计算,根据式(5),完全反应需 58.53 t 的 Fe^{3+} 。实际运行中,年均投加的 Fe^{3+} 为 $3 991 \times 11\% = 439.01 \text{ t}$,可见PFS投加过量,理论上 Fe^{3+} 就会将 H_2S 气体中负二价硫离子完全氧化为硫单质。在实际运行中,由于投加的 Fe^{3+} 不可能全部有效参与 H_2S 的氧化反应,所以尚有很少量的 H_2S 存在于沼气中。

4 结论

向污水处理厂生物池投加 PFS 对污泥厌氧消化沼气脱硫具有显著的协同脱硫效果。在污水处理系统中,当投加 19.13 ~ 24.60 mg/L 的 PFS 时,既可满足污水处理脱氮除磷的要求,又能将污泥消化系统所产沼气中 H_2S 含量降低到 100 mg/m^3 以下,最低达到 48 mg/m^3 ,可取消原有的湿式和干式脱硫装置,改善生产运行环境,沼气可直接用于发电,有利于污水处理厂高效、经济运行。

参考文献:

- [1] 贾斌,靳登超,鲍振博,等. 沼气净化中脱硫技术的研究进展[J]. 天津农学院学报,2016,23(2):57-59,69.
Jia Bin, Jin Dengchao, Bao Zhenbo, *et al.* Research review of biogas desulfurization [J]. Journal of Tianjin Agricultural University, 2016, 23(2): 57-59, 69 (in Chinese).
- [2] 杨光,张光明,张盼月,等. 添加三氯化铁对中温污泥厌氧消化优化调理[J]. 环境工程学报,2017,11(8):4725-4730.
Yang Guang, Zhang Guangming, Zhang Panyue, *et al.* Enhancement and conditioning effects of sludge anaerobic digestion by adding FeCl_3 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(8): 4725-4730 (in Chinese).
- [3] 刘长青,张鹏,毕学军,等. 复合铁酶促活性和普通活性污泥系统低温启动对比研究[J]. 水处理技术,2011,37(7):78-82.
Liu Changqing, Zhang Peng, Bi Xuejun, *et al.* Start-up of ferric enzymatic activated sludge system and ordinary activated sludge system at low temperatures [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(7): 78-82 (in Chinese).
- [4] 戴前进,李艺,方先金. 污泥中硫浓度与产气中硫化氢含量的相关性探讨[J]. 中国给水排水,2008,24(2):36-39.
Dai Qianjin, Li Yi, Fang Xianjin. Discussion on correlation between sulfur in sludge and hydrogen sulfide in biogas [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(2): 36-39 (in Chinese).
- [5] 庄子玉. $\text{Fe}(\text{III})$ 对剩余污泥厌氧消化产生硫化氢的效能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
Zhuang Ziyu. Study on the Efficacy of $\text{Fe}(\text{III})$ in Producing Hydrogen Sulfide by Anaerobic Digestion of Excess Sludge [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019 (in Chinese).
- [6] 张玲,郑西来,余宗莲,等. FeCl_3 及 AlCl_3 对中温厌氧消化系统产生 H_2S 的抑制作用[J]. 环境工程学报,2015,9(12):5907-5914.
Zhang Ling, Zheng Xilai, She Zonglian, *et al.* Inhibition effect of FeCl_3 and AlCl_3 on H_2S from sludge mesotherm anaerobic digestion system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(12): 5907-5914 (in Chinese).



作者简介:武鹏崑(1970-),男,山东胶州人,硕士,工程技术应用研究员,主要研究方向为排水与污水处理。

E-mail:wpk1999_qd@126.com

收稿日期:2020-05-14

以水定需,量水而行,促进水资源可持续利用