

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.14.004

# 生物+同步再生干法脱硫在沼气处理中的应用

侯 盾<sup>1</sup>, 周夏海<sup>2</sup>

(1. 宝航环境修复有限公司, 北京 100012; 2. 苏伊士水务工程有限责任公司, 北京 100026)

**摘 要:** 市政污泥厌氧消化沼气中含有少量的 $\text{H}_2\text{S}$ , 危害巨大, 沼气综合利用前必须进行脱硫净化处理。回顾了我国污泥消化沼气脱硫的发展历程, 指出脱硫技术要开发应用新工艺与改良传统工艺并重。对于体量较大的污泥消化工程, 提出了碱再生生物洗涤+同步再生干法脱硫的沼气处理工艺。沼气产量超过 $48\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 的工程实践表明, 在进气 $\text{H}_2\text{S}$ 含量为 $4\,125\sim7\,425\text{ mg/m}^3$ 的条件下, 生物脱硫单元出气 $\text{H}_2\text{S}$ 含量均小于 $27\text{ mg/m}^3$ , 去除率达到99%以上, 干法脱硫出气均未检出 $\text{H}_2\text{S}$ 。鉴于生物脱硫对 $\text{H}_2\text{S}$ 的高效去除, 指出为尽可能降低沼气脱硫的运行成本, 延长干式脱硫剂的更换周期, 在生物脱硫即可达到用气设备要求的前提下, 可采用将跨越干法脱硫作为应急备用的运行模式, 以降低运行成本、延长脱硫剂的更换周期。

**关键词:** 消化沼气; 硫化氢; 生物脱硫; 干法脱硫; 同步再生

**中图分类号:** TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)14-0025-08

## Application of Biological and Simultaneous Regeneration Dry Desulfurization in Biogas Treatment

HOU Dun<sup>1</sup>, ZHOU Xia-hai<sup>2</sup>

(1. Baohang Environment Co. Ltd., Beijing 100012, China; 2. Suez Water Treatment Infrastructure, Beijing 100026, China)

**Abstract:** The biogas produced during the municipal sludge digestion process usually contains a small quantity of  $\text{H}_2\text{S}$ , which has a great harm and must be removed before the utilization of biogas. The development history of biogas desulfurization for sludge digestion in our country is reviewed, suggesting that the development and application of new desulfurization technologies as well as the improvement in traditional process shall be both paid attention to. For a considerable sized sludge digestion project, the combined treatment process of bio-scrubbing with alkalinity regeneration and simultaneous regeneration dry desulfurization was proposed for biogas desulfurization. For the case investigated in this work, with a biogas production of more than  $48\,000\text{ m}^3/\text{d}$ , the inlet  $\text{H}_2\text{S}$  concentration was  $4\,125\sim7\,425\text{ mg/m}^3$ . After the bio-desulfurization unit, it showed that the  $\text{H}_2\text{S}$  content was less than  $27\text{ mg/m}^3$  and corresponding removal efficiency was more than 99%. As a result, no  $\text{H}_2\text{S}$  was detected after the dry desulfurization. In consideration of the so high  $\text{H}_2\text{S}$  removal rate by the bio-desulfurization process, it was therefore recommended that, when the effluent biogas of bio-desulfurization could meet the related requirements of gas equipment, crossover dry desulfurization can be adopted as an emergency operation method. This

通信作者: 周夏海 E-mail: xiahai.zhou@suez.com

strategy could further reduce the desulfurization cost and extend the replacing period of dry desulfurization mass.

**Key words:** digestion biogas; hydrogen sulfide; bio-desulfurization; dry desulfurization; simultaneous regeneration

厌氧消化是我国解决污泥处理处置的一条重要技术路线,在污泥消化过程中有机固体降解的同时,也伴随产生了沼气。沼气是一种混合气体,一般情况下所含 $\text{CH}_4$ 体积分数为60%~70%、 $\text{CO}_2$ 为30%~40%,还含有少量的水汽、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 等,其中 $\text{H}_2\text{S}$ 为剧毒物质,其危害巨大,当空气中的 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度达到0.1%时,会使人立即丧失知觉,导致永久性的脑伤害或脑死亡。

沼气中 $\text{H}_2\text{S}$ 的含量与消化进泥中的含硫量直接相关,我国各地城市污水由于纳入工业废水的种类及占比差异巨大,在已建成的污泥厌氧消化项目中,沼气的 $\text{H}_2\text{S}$ 含量差别很大,但大多在300~9 000  $\text{mg/m}^3$ 的范围内,也有个别案例由于消化进泥包含采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝剂的初沉化学污泥,沼气中的 $\text{H}_2\text{S}$ 含量高达30 000  $\text{mg/m}^3$ 。

污泥消化所产沼气首先用于满足自身加热的需求(占沼气总产量的25%~50%),然后用于拖动鼓风机、发电等。但不论是高温还是中温厌氧消化,沼气中均含有饱和水蒸气,随着温度的下降,会形成冷凝液, $\text{H}_2\text{S}$ 在这种潮湿的环境下,对金属管道、燃烧设备等具有强烈的腐蚀性;燃烧后产生的 $\text{SO}_2$ 对大气环境造成污染,危害人体健康,从而影响沼气的回收利用<sup>[1]</sup>。

虽然我国尚未有统一完善的沼气作为能源利用时的气质标准,但《大中型沼气工程技术规范》(GB/T 51063—2014)对沼气利用时的 $\text{H}_2\text{S}$ 含量已有规定,即民用集中供气时 $\text{H}_2\text{S} \leq 20 \text{ mg/m}^3$ ,发电时 $\text{H}_2\text{S} \leq 200 \text{ mg/m}^3$ 。由于常规污泥消化沼气中的 $\text{H}_2\text{S}$ 含量远远高于这些要求,所以沼气作为能源利用时,必须进行脱硫处理。

## 1 国内污泥消化沼气脱硫方法及发展方向

主流的沼气脱硫技术包括化学脱硫及生物脱硫两种。前者作为传统的脱硫技术已有百年的历史<sup>[2]</sup>,被广泛用于硫化氢的去除,且积累了丰富的经验。根据反应介质的固液形态不同,化学脱硫分为干法脱硫和湿法脱硫。

### 1.1 干法脱硫

干法脱硫包括活性炭系、氧化铁系及氧化锌系等,国内在早期的污泥消化项目中应用较多的是常温氧化铁脱硫法。氧化铁脱硫剂多为条状多孔结构固体,对 $\text{H}_2\text{S}$ 能够进行快速不可逆的化学吸附,数秒内就能将 $\text{H}_2\text{S}$ 脱除,效率达到99%以上,工作硫容可达到40%,强度达到55 N/cm以上<sup>[3]</sup>。

但是对于大型污泥厌氧消化项目,沼气产量大, $\text{H}_2\text{S}$ 含量高,氧化铁干法脱硫硫容有限,且传统干法脱硫再生操作易引发单质硫的升华和自燃,安全风险高且卸料劳动强度大,因此,针对大型消化项目,氧化铁干法脱硫不宜作为单级沼气脱硫处理的选择。

### 1.2 湿法脱硫

湿法脱硫是利用特定的溶剂与沼气逆流接触脱除 $\text{H}_2\text{S}$ 的工艺,根据吸收机理不同,可分为物化吸收和湿式氧化等。该法工艺流程简单,可连续运行,去除效率较高,适宜处理气量大、 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度高的气体。国内市政污水厂污泥消化项目一般体量较大,湿法脱硫有较多的应用。

国内消化沼气湿式脱硫多采用碱液吸收法,以氢氧化钠作为吸收液。由于沼气中含有大量的 $\text{CO}_2$ ,在碱性溶液中会影响 $\text{H}_2\text{S}$ 的吸收率<sup>[4]</sup>,同时受到流速、流量、温度等因素的影响, $\text{H}_2\text{S}$ 并不能全部转移到碱液中。事实上,在碱耗为3~5 kgNaOH/kg $\text{H}_2\text{S}$ 的条件下, $\text{H}_2\text{S}$ 只能降至150~500  $\text{mg/m}^3$ 。为了提高脱硫效率,需要定期外排脱硫循环液,并对其进行处理,既增加了脱硫成本,也常常带来二次污染<sup>[5-7]</sup>。

单独采用湿法脱硫,很难直接达到处理要求,同时药剂消耗巨大,相对干法脱硫能耗高且运行管理繁琐,所以高效、经济、低能耗、更先进的脱硫技术成为新的探索目标,而生物脱硫技术为该领域的研究和应用开辟了新的方向。

### 1.3 生物脱硫

生物脱硫是20世纪80年代兴起并逐渐成熟的

新工艺,利用微生物自身代谢活动将 $H_2S$ 转化为单质硫或硫酸盐最终达到去除 $H_2S$ 的目的。该工艺具有无需催化剂、去除效率高、处理成本低、可回收单质硫等优点,同时能够满足大流量、高 $H_2S$ 浓度的场合,是市政污泥厌氧消化项目可以实现单级解决沼气脱硫问题的理想选择。

#### 1.4 脱硫技术发展方向

我国沼气科研和应用虽然有了一定的基础,但是发展缓慢,无论是基础研究,还是具体工艺技术、装备化程度以及标准化、产业化,与发达国家相比都还有相当的差距<sup>[2]</sup>。为了解决沼气脱硫问题,需大力开发和应用新技术新工艺,同时对某些方面具有优势的传统工艺进行加强改良。

干法脱硫反应快、去除率高、投资少,目前的短板在于其再生环节,通过自控系统可实现连续定量投加空气再生,扬长避短,作为二级处理,充分发挥其精细脱硫的特点,也是一级脱硫系统故障时的应急保证。因此,在大体量市政污泥消化沼气脱硫处理中,以生物脱硫替代传统湿法脱硫,外加同步再生干法脱硫,做到新技术与改良传统技术的老老结合,充分发挥各自优点,成为一个可行的解决方案。

## 2 生物脱硫工艺

在生物脱硫过程中,起主要作用的是脱硫细菌。按其性状大致可以分为2类,即:有色硫细菌和无色硫细菌。

有色硫细菌因为含有光合色素而能够进行光合作用,主要为光能自养型脱硫菌。光能自养型微生物脱硫效率高,在脱除 $H_2S$ 的同时,还能脱除一定量的 $CO_2$ ,用于沼气脱硫很有优势<sup>[8]</sup>,但是还没有工程应用方面的报道。原因是光能细菌在转化硫化物的过程中需要大量的辐射能,在经济和技术上都难以实现,同时生成单质硫颗粒后,反应器介质变得混浊,透光率大大降低,影响了脱硫效率<sup>[2]</sup>。

无色硫细菌体内不含光合色素,不能进行光合作用,主要为化能自养型脱硫菌,但也有异养脱硫菌的报道<sup>[8]</sup>。化能自养型脱硫菌中的硫杆菌属是目前生物脱硫工艺中应用最广泛的一个菌属<sup>[9]</sup>,代表性菌种包括氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、排硫硫杆菌和脱氮硫杆菌等,其中脱氮硫杆菌因其具有较好的选择性和环境适应性,应用最多<sup>[1, 10-11]</sup>。

化能型脱硫工艺目前开发得较为成熟,主要包括生物洗涤器、生物滤池和生物滴滤池3种。其中生物滤池主要用来处理气量大、浓度低的含硫臭气,对于沼气生物脱硫的应用则主要集中在生物滴滤池(见图1)和生物洗涤器反应器(见图2)上。

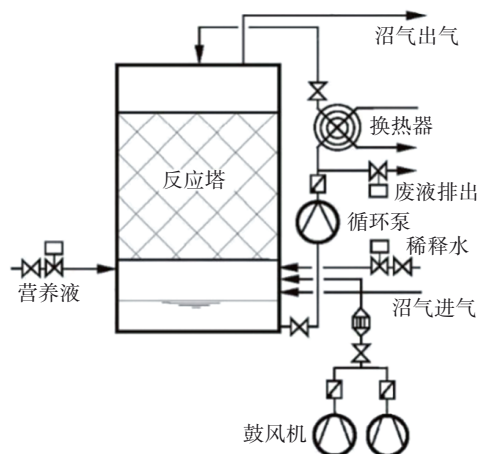


图1 生物滴滤沼气脱硫系统示意

Fig.1 Sketch of bio-trickling filter biogas desulfurization

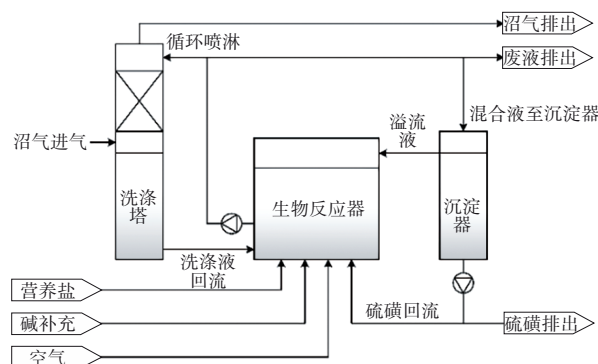


图2 碱再生生物洗涤沼气脱硫系统示意

Fig.2 Sketch of bio-scrubbing biogas desulfurization with alkalinity regeneration

生物滴滤池的系统造价和运行成本相对较低,但是为了避免单质硫堵塞填料,需要注入过量空气,将 $H_2S$ 氧化成硫酸根,同时空气中的惰性成分包括过量的氧都会进入沼气,降低其热值,且排放的废液中含有pH较低的稀硫酸,会对环境造成二次污染。考虑到净化沼气的再利用,碱再生生物洗涤沼气脱硫系统还能够实现单质硫回收的资源化利用。因此在消化沼气生物脱硫工艺选择时,优先推荐碱再生生物洗涤。

不同沼气生物脱硫工艺比较见表1。

表 1 沼气生物脱硫主要工艺的比较

Tab.1 Comparison of main biogas bio-desulfurization process

项 目	生物滴滤池	碱再生生物洗涤器
反应器组成及功能	反应塔内同时完成 H <sub>2</sub> S 的吸收和降解过程	两段法, H <sub>2</sub> S 在洗涤塔内被吸收洗脱, 于生物反应器继续氧化为单质硫, 同时实现碱再生
脱硫反应	$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$	洗涤塔: $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$ 生物池: $2\text{NaHS} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{NaOH}$
空气注入	直接注入反应塔, 需过量, 空气中的惰性成分及过量氧进入沼气	用于生化反应器曝气充氧, 所需 DO 与硫负荷呈正相关
脱硫菌栖息处	主要附着在反应器内的填料上, 少量悬浮于循环液中	主要在生物反应器和洗涤液内, 悬浮态或以单质硫为载体
进气 H <sub>2</sub> S 浓度	较高, 可至 1%, 但不宜太高	高低皆可, 0.2% ~ 3.5%
H <sub>2</sub> S 被氧化的最终产物	以硫酸盐为主	以单质硫为主
NaOH 投加	不需要	需要, 碱耗为 0.4 ~ 0.7 kgNaOH/kgH <sub>2</sub> S
营养液	需要, 主要组成为 S、N、P	需要, 主要组成为 S、N、P

### 3 同步再生干法脱硫

传统干法脱硫主要是利用水合氧化铁与沼气中的硫化氢反应, 从而达到脱硫的目的。这种干法脱硫会出现以下几个问题: ①硫化铁塔内再生操作困难, 脱硫剂难以被完全利用; ②脱硫剂卸出塔体再生会占用较大的场地, 且过程不易控制; ③脱硫剂的装卸过程无法避免氧气进入塔体, 可能造成塔内脱硫剂自燃; ④塔内脱硫剂容易板结, 甚至无法排出。

同步再生脱硫是对传统干法脱硫的改进, 在 H<sub>2</sub>S 脱除的同时, 对脱硫剂进行连续再生, 以充分利用脱硫剂的硫容。氧化铁脱硫及再生原理见式(1)、(2), 两者综合得到如式(3)所示的沼气脱硫反应式。



由此可知, 去除 1 mol 的 H<sub>2</sub>S 理论上需要 0.5 mol 的 O<sub>2</sub>, 但是实际工程中由于反应介质接触不够充分, 再生空气投加的富余系数为 1.2 ~ 1.8, 空气量随 H<sub>2</sub>S 浓度及沼气流量变化的曲线如图 3 所示。可见, H<sub>2</sub>S 含量越大, 空气投加比例越高, 但工程上一般控制空气投加比最大不超过 4%。

要实现脱硫剂的同步再生, 关键要实现空气量根据 H<sub>2</sub>S 浓度和沼气流量进行自动投加, 由于前者在一定时段内相对稳定, 所以工程上根据沼气流量的动态变化, 以预设比例投加空气, 空压机变频可调, 其控制原理见图 4。

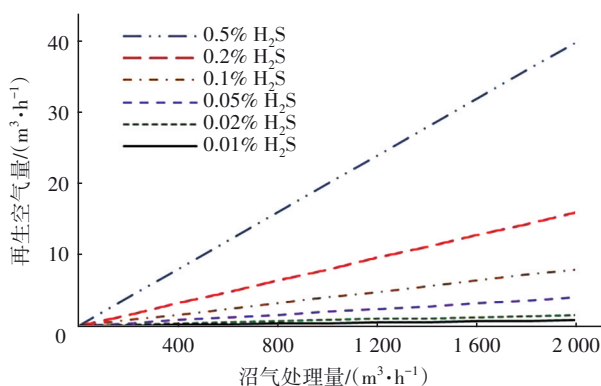


图 3 同步再生干法脱硫空气投加量

Fig.3 Diagram of air dosing for simultaneous regeneration dry desulfurization

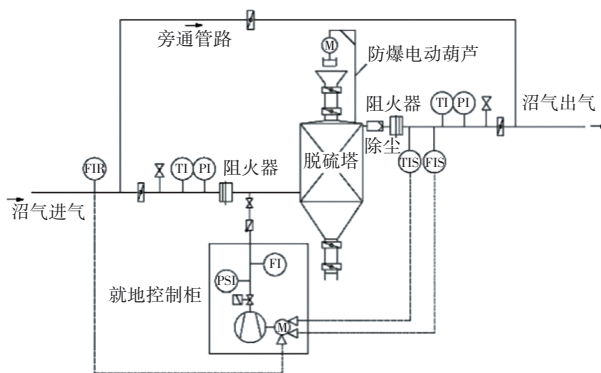


图 4 同步再生干法脱硫单元流程

Fig.4 Process flow chart of simultaneous regeneration dry desulfurization unit

同步再生脱硫塔对脱硫剂的装卸采用了隔离仓的概念(见图 5), 控制装卸过程可能进入塔体的空气量。隔离仓由上下两个阀门和一个缓冲仓构成。相关阀门需要通过消防耐火测试, 并且取得认



证。卸料时,先开启靠近塔体的卸料阀1,脱硫剂卸入缓存仓,然后关闭该阀。再开启卸料阀2,将仓中脱硫剂卸出,最后关闭卸料阀2。通过该方式,尽可能地避免空气带入塔体。

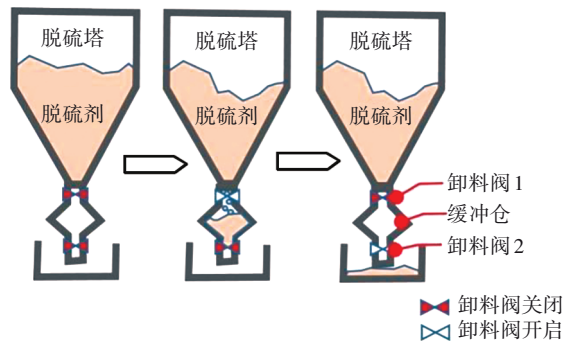


图5 脱硫剂双阀隔离仓装卸示意

Fig.5 Sketch of desulfurization mass load & unload with double-valve isolation

该技术还采用独特的进气和加热措施(见图6),防止塔体内部温度过低,出现水汽冷凝,造成脱硫剂板结。塔体外部配置加热装置,形式为伴热带或热水盘管,同时设有保温层,通过塔内温度反馈,自动调节热量或伴热功率,以保证塔内温度比进气的露点温度高 10~20℃。如图6所示,饱和沼气从塔中下部分进入塔体,沿着渐扩管向下,在渐扩管管口,气流折返向上经过脱硫剂层,之后从顶部流出塔体。进气在接触到脱硫剂之前经过预热,水汽凝出的可能性降低,同时经过二次分配,也增加了布气的均匀性。

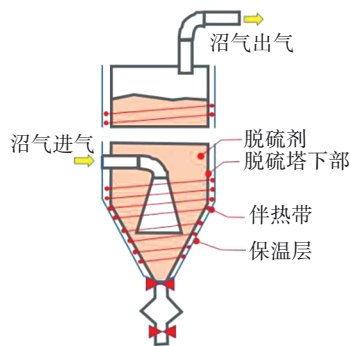


图6 脱硫塔的加热及进气布气示意

Fig.6 Sketch of heating and inlet distribution for desulfurization tower

4 生物+同步再生干法脱硫工程应用案例

4.1 脱硫系统主要工艺参数

华东某大型市政污泥厌氧消化项目脱硫系统

采用碱再生生物洗涤+同步再生干法脱硫工艺,主要工艺参数如表2所示。

表2 案例工程脱硫系统工艺参数

Tab.2 Process parameters of desulfurization system for case project

项 目	数值	备注
设计沼气产量/(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	44 512	
沼气峰值系数	1.5 ~ 2	
脱硫装置数量/套	2	A、B两系列
单套设计流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	2 000/1 000	最大值/平均值
进气 H <sub>2</sub> S 含量/(mg·m <sup>-3</sup> )	3 000 ~ 10 000	
生物脱硫出气 H <sub>2</sub> S/(mg·m <sup>-3</sup> )	<100	
干法脱硫出气 H <sub>2</sub> S/(mg·m <sup>-3</sup> )	<20	
进气 CH <sub>4</sub> /%	60 ~ 70	
进气 CO <sub>2</sub> /%	30 ~ 40	
进气温度/℃	25 ~ 35	水汽饱和
进气压力/kPa	3 ~ 4	

4.2 脱硫系统组成及主要设备参数

4.2.1 生物脱硫部分

生物脱硫单元采用碱再生生物洗涤工艺,共分 A、B 两条线,主要设备包括生物洗涤塔、生物反应器和硫沉淀器等,总装机功率 148 kW,实际运行功率 107 kW。

① 生物洗涤塔

含 H<sub>2</sub>S 沼气进入生物洗涤塔,与洗涤液在塔内逆流接触,H<sub>2</sub>S 被洗涤液吸收。洗涤塔内装有填料,目的是增加气液接触的面积。洗涤液由循环泵从生物反应器的脱气区泵入洗涤塔,洗涤水在塔底收集后流向生物反应器。脱硫后的气体从洗涤塔顶部排出。

洗涤塔共 4 台,单台过气量 1 000 m<sup>3</sup>/h,尺寸 D1.2 m×H15.8 m,HDPE 材质,填料高度 6 m,顶部设有除沫器,用来去除沼气出气中夹带的液滴;循环泵 4 用 2 备,离心泵,流量 84 m<sup>3</sup>/h,扬程 210 kPa,电机功率 11 kW。

② 生物反应器

含有硫化物的洗涤液重力流入生物反应器。生物反应器液相中含有硫杆菌,通过控制 DO 水平将硫化物生物氧化,使之主要生成单质硫,同时再生形成吸收 H<sub>2</sub>S 所需的碱。反应器中无固定微生物的载体,生物硫本身充当了载体的角色。

生物反应器 2 台,单台尺寸 D2.9 m×H6.0 m,HDPE 材质;配套曝气鼓风机 4 用 2 备,180 m<sup>3</sup>/h,60

kPa, 5.5 kW, 变频控制; 营养盐投加泵2台, 电磁驱动隔膜计量泵, 1.6 L/h, 0.76 MPa, 0.012 kW, 手动冲程调节; NaOH投加泵2用1备, 电磁隔膜计量泵, 90 L/h, 0.7 MPa, 0.25 kW, 手动冲程调节; 测量循环泵2台, 25 m<sup>3</sup>/h, 150 kPa, 2.2 kW。

### ③ 硫沉淀器

反应液由生物反应器连续泵向硫沉淀器, 在此产物硫与洗涤液分离, 沉淀器的上清液回流到生物反应器, 单质硫泵入硫贮槽。硫贮槽的硫污泥经搅拌机混匀后泵入储泥罐, 并定期外运。

硫沉淀器2台, 单台尺寸 D1.0 m×H6.0 m, HDPE 材质; 硫贮槽1台, 尺寸 D2.0 m×H3.5 m, HDPE 材质; 硫污泥泵1台, 用于将硫污泥自沉淀器泵送至硫贮槽, 软管泵, 200 L/h, 0.5 MPa, 0.75 kW; 硫外送泵1台, 软管泵, 500 L/h, 0.5 MPa, 0.75 kW。

### ④ 辅助单元

为维持生物反应最适宜的温度, 配套循环冷却单元1套, 包括板式换热器2台, 45 kW; 冷却水泵1用1备, 立式离心泵, 20 m<sup>3</sup>/h, 330 kPa, 5.5 kW。

## 4.2.2 同步再生干法脱硫部分

沼气经过生物脱硫后, H<sub>2</sub>S 含量大幅降低, 然后进入干法脱硫单元精脱硫, 使 H<sub>2</sub>S 含量进一步下降, 确保满足设计要求。H<sub>2</sub>S 的脱除与脱硫剂的氧化再生在脱硫塔中同时进行, 大大提高了传统干法脱硫再生环节的效率。

沼气系统正常运行时, 生物脱硫出口 H<sub>2</sub>S 浓度在 100 mg/m<sup>3</sup> 以下, 同步再生脱硫塔可将之进一步处理到 1 mg/m<sup>3</sup> 以下。如遇到生物脱硫故障, 仅依靠碱洗脱硫, 在干式脱硫塔进口 H<sub>2</sub>S 浓度可能增加至 300~500 mg/m<sup>3</sup> 甚至更高时, 同步再生干法脱硫塔亦可保证出口 H<sub>2</sub>S 含量小于 20 mg/m<sup>3</sup>, 只是脱硫剂的消耗量会相应增加。但作为沼气脱硫系统故障时的短期应用, 事实上也起到了应急保障的作用。

脱硫塔共计2台, 单台最大过气量 2 000 m<sup>3</sup>/h, 停留时间 1.8 min, 空塔滤速 0.1 m/s。脱硫塔尺寸 D2.8 m×H14.2 m, 单台有效容积 60 m<sup>3</sup>, 316L 不锈钢材质, 热水盘管加热方式, 外壳配岩棉保温层; 气环式压缩机2台, 20 m<sup>3</sup>/h, 变频可调; 伴热泵2台, 立式离心泵, 2 m<sup>3</sup>/h, 100 kPa, 0.37 kW; 氧化铁脱硫剂, 硫容 40%, 约 0.7 t/m<sup>3</sup>, 孔隙率 50%, 直径 1 cm, 长 2~3 cm, 强度 50 N/cm, 总装填量约 84 t。

## 4.3 运行结果

经过调试、试运行, 装置达到稳定运行状态, 为检验脱硫系统的综合处理能力, 进行了性能测试。检测表明, 沼气的平均处理量达到了 48 166 m<sup>3</sup>/d (见图7), 较设计值 (44 512 m<sup>3</sup>/d) 略高。

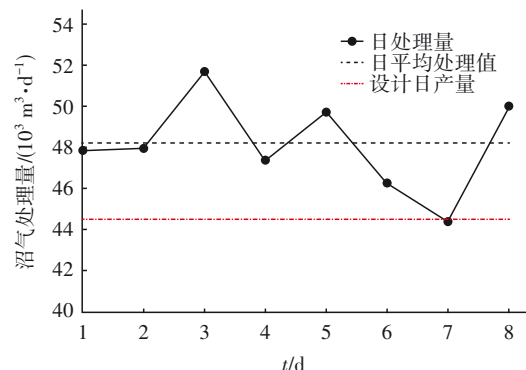


图7 沼气处理量示意

Fig.7 Schematic diagram of biogas treatment amount

沼气的进气 H<sub>2</sub>S 浓度为 4 125~7 425 mg/m<sup>3</sup>, 波动范围较大, 但碱再生生物脱硫系统表现出优异的耐冲击及 H<sub>2</sub>S 高效去除能力, A、B 两套装置出气 H<sub>2</sub>S 均小于 27 mg/m<sup>3</sup>, 平均 11.72 mg/m<sup>3</sup>, 去除效率均大于 99%。生物脱硫虽然没有全部直接达到设计要求的 20 mg/m<sup>3</sup>, 但经过同步再生干法脱硫后, 所有出气均未检出 H<sub>2</sub>S (见图8), 证明本项目生物+同步再生干法脱硫工艺是一个成功的选择。

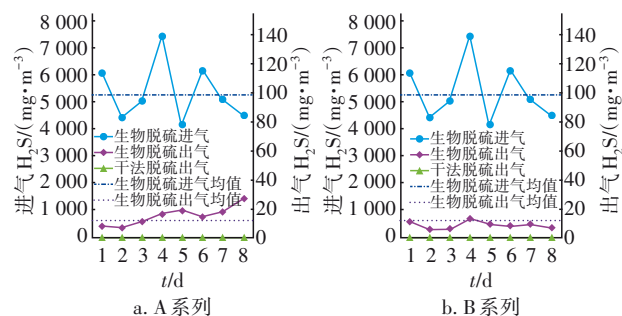


图8 进、出气 H<sub>2</sub>S 浓度

Fig.8 Inlet and outlet H<sub>2</sub>S concentration

另外, 碱再生生物洗涤脱硫单元的碱耗平均为 0.63 kgNaOH/kgH<sub>2</sub>S (见图9), 远远低于传统碱吸收湿法脱硫的碱耗 (3~5 kgNaOH/kgH<sub>2</sub>S), 也证明了系统通过自身运行实现了碱再生的目的, 药耗减少, 运行成本降低。

从以上运行效果看, 生物脱硫系统能够满足实际要求, 干式脱硫系统起到了双保险作用。以生物脱硫出气 H<sub>2</sub>S 平均浓度为 11.72 mg/m<sup>3</sup> 计, 日脱硫剂

消耗量约为 1~2 kg/d, 脱硫剂更换时间长达若干年。如果生物脱硫出现故障或效能下降, 脱硫塔在保证处理效果的前提下, 脱硫剂更换时间将大幅缩短。以上述沼气进气平均流量为 48 166 m<sup>3</sup>/d、H<sub>2</sub>S 浓度区间上限为 7 500 mg/m<sup>3</sup>计, 在不同生物脱硫效果下脱硫剂消耗情况见图 10。

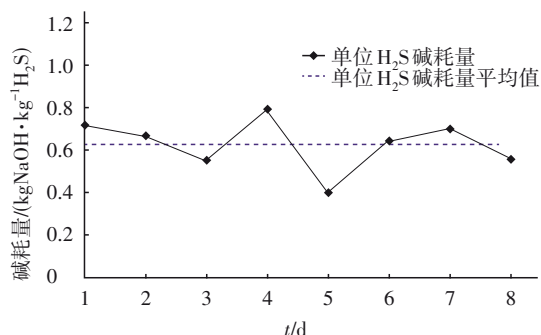


图 9 生物脱硫碱消耗量

Fig.9 Alkalinity consumption of bio-desulfurization

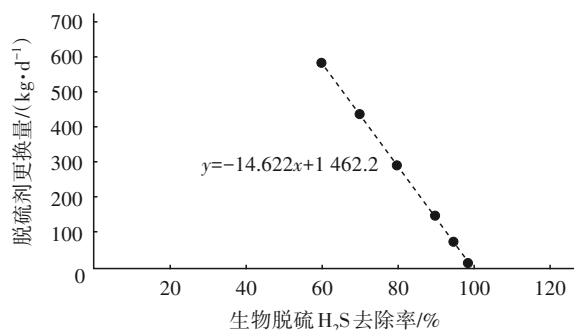


图 10 干法脱硫剂在不同生物脱硫效率下的消耗量

Fig.10 Consumption of desulfurization mass under different bio-desulfurization efficiency

由图 10 可见, 在生物脱硫对 H<sub>2</sub>S 的去除率仅有 60% 时, 每日脱硫剂耗量达到近 600 kg/d, 脱硫剂更换时间长达 140 d 以上, 因此在生物脱硫短时故障、脱硫效果有所降低的情况下, 同步再生干式脱硫塔仍能保证沼气系统稳定运行。

#### 4.4 经济效益评价

案例项目脱硫系统设备总投资约 700 万元, 占地面积 600 m<sup>2</sup>, 经性能测试核算处理成本约为 0.101 元/m<sup>3</sup>沼气, 分别由电费、水费、NaOH 药剂费、营养盐费、干式脱硫剂费、人工费、设备折旧费、运行维护费和其他费用等组成, 各部分比例如图 11 所示。如果只计前五项直接运行成本, 则折合 0.039 元/m<sup>3</sup>沼气, 显著低于传统湿法脱硫, 且用电成本占比最大, 电耗约为 0.029 kW·h/m<sup>3</sup>沼气。

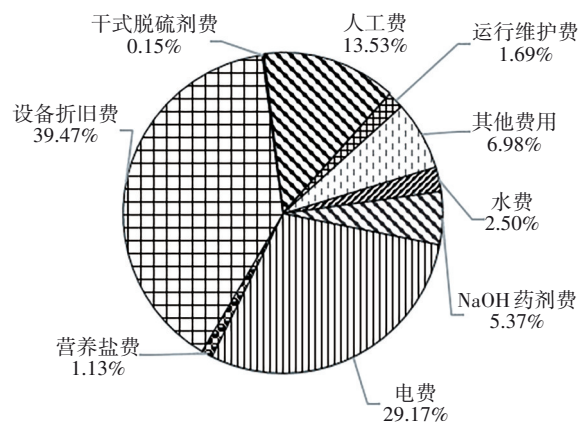


图 11 沼气脱硫系统运行成本组成

Fig.11 Composition of operation cost for biogas desulfurization system

## 5 结论

碱再生生物脱硫具有优异的消化沼气 H<sub>2</sub>S 去除能力, 在进气为 4 125 ~ 7 425 mg/m<sup>3</sup>的条件下, 去除率均达到 99% 以上, 平均碱耗为 0.63 kgNaOH/kgH<sub>2</sub>S。

同步再生干法脱硫根据沼气流量前馈信号, 通过预设空气投加比, 利用控制系统自动变频调节空气压缩机实现再生空气量的自动投加。实际运行表明, 该法运行稳定可靠, 大大改善了传统干法脱硫再生环节的短板。

碱再生生物脱硫+同步再生干法脱硫综合了生物脱硫处理量大、去除率高、运行成本低、可回收单质硫、无二次污染及干法脱硫反应速度快、出气绝对含硫量低的优势, 是大型市政污泥消化项目沼气产量大、H<sub>2</sub>S 含量较高条件下脱硫工艺的一个理想选择。

生物脱硫在进气 H<sub>2</sub>S 含量变化范围较大的前提下, 表现出很强的耐冲击负荷的能力, 出气 H<sub>2</sub>S < 27 mg/m<sup>3</sup>, 满足大部分用气设备的要求。为尽可能降低沼气脱硫运行成本, 延长干式脱硫剂的更换周期, 可采取将跨越干法脱硫作为应急备用的运行模式。

## 参考文献:

- [1] 陈沛全, 曾彩明, 李娴, 等. 沼气净化脱硫工艺的研究进展 [J]. 环境科学与管理, 2010, 35 (4): 125-129.
- CHEN Peiquan, ZENG Caiming, LI Xian, et al.

- Research progress in the desulfurization technologies for biogas purification [J]. *Environmental Science and Management*, 2010, 35(4): 125-129(in Chinese).
- [2] 胡明成, 龙腾瑞, 李学军. 沼气脱硫技术研究新进展 [J]. *中国沼气*, 2005, 23(1): 16-19.
- HU Mingcheng, LONG Tengrui, LI Xuejun. The up to date progresses for the hydrogen sulfide removal and sulfur recovery from the biogas [J]. *China Biogas*, 2005, 23(1): 16-19(in Chinese).
- [3] 霍保根, 田凤军. 常温氧化铁脱硫剂在沼气脱硫中的应用 [J]. *中国沼气*, 2006, 24(1): 55.
- HUO Baogen, TIAN Fengjun. Application of normal temperature ferric oxide desulfurization mass in biogas desulfurization treatment [J]. *China Biogas*, 2006, 24(1): 55(in Chinese).
- [4] 吴丹, 任立人, 相凤欣, 等. 沼气生物净化脱硫技术研究进展 [J]. *环境科技*, 2012, 25(3): 63-67.
- WU Dan, REN Liren, XIANG Fengxin, *et al.* Research progress on biogas bio-desulfurization technology [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 25(3): 63-67(in Chinese).
- [5] 李坚, 张书景, 金毓崧, 等. 污水处理厂消化沼气脱硫( $H_2S$ )实验 [J]. *环境工程*, 2006, 24(1): 43-46.
- LI Jian, ZHANG Shujing, JIN Yuquan, *et al.* Primary study on digestive methane desulfurization ( $H_2S$ ) of sewage treatment plants [J]. *Environmental Engineering*, 2006, 24(1): 43-46(in Chinese).
- [6] 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.
- WU Mengmeng, YU Gan, LIN Chunmian. Research progress on biogas desulfurization technologies [J]. *Renewable Energy Resources*, 2012, 30(10): 73-78(in Chinese).
- [7] 王钢, 王欣, 刘伟, 等. 沼气脱硫技术研究 [J]. *化学工程师*, 2008, 22(1): 32-33, 44.
- WANG Gang, WANG Xin, LIU Wei, *et al.* Study on the desulfurization technologies for biogas [J]. *Chemical Engineer*, 2008, 22(1): 32-33, 44(in Chinese).
- [8] 周贤友, 徐瑛, 孙永明, 等. 两段式生物脱硫工艺对沼气中 $H_2S$ 去除效果的实验研究 [J]. *新能源进展*, 2015, 3(2): 105-110.
- ZHOU Xianyou, XU Ying, SUN Yongming, *et al.* Experimental study on two-stage biological desulfurization process for the removal of  $H_2S$  in biogas [J]. *Advances in New and Newable Energy*, 2015, 3(2): 105-110(in Chinese).
- [9] 孙秋君, 陈晓晔, 朱建良, 等. 沼气脱硫技术的研究进展 [J]. *现代化工*, 2012, 32(6): 30-33.
- SUN QiuJun, CHEN Xiaoye, ZHU Jianliang, *et al.* Progress in desulfurization technologies for biogas [J]. *Modern Chemical Industry*, 2012, 32(6): 30-33(in Chinese).
- [10] 王爱杰, 杜大仲, 任南琪, 等. 脱氮硫杆菌在废水脱硫、脱氮处理工艺中的应用 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(4): 423-425, 429.
- WANG Aijie, DU Dazhong, REN Nanqi, *et al.* Application of *Thiobacillus denitrificans* in wastewater denitrification and de-sulfide treatment processes [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2004, 36(4): 423-425, 429(in Chinese).
- [11] 马艳玲, 赵景联, 杨伯伦. 固定化脱氮硫杆菌净化硫化氢气体的研究 [J]. *现代化工*, 2004, 24(2): 30-32, 34.
- MA Yanling, ZHAO Jinglian, YANG Bolun. Biological elimination of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Modern Chemical Industry*, 2004, 24(2): 30-32, 34(in Chinese).
- 
- 作者简介:**侯盾(1969-),男,浙江临海人,硕士,工程师,主要从事工矿企业污染治理(土壤修复和地下水治理等)以及污泥治理相关的技术研究和工程实施等工作。
- E-mail:**houdun@baohangenv.com
- 收稿日期:**2021-10-08
- 修回日期:**2021-12-27

(编辑:丁彩娟)