

文章编号: 0254-0096(2020)03-0319-06

沼气微氧发酵过程硫转化及微生物群落

林春绵, 程玉娥, 邓小宁, 章祎玛, 周新凯

(浙江工业大学环境学院, 杭州 310014)

摘 要: 以水稻秸秆与猪粪为原料, 探究微氧发酵过程中S元素的转化与微生物群落特征以及通氧量的影响。结果表明, 厌氧发酵过程中原料的S元素约有65.7%转化为 H_2S 进入沼气, 19.0%进入发酵后的沼液, 15.3%残留在沼渣中。微氧条件下, 沼液中 S^{2-} 的浓度(100 mg/L)远低于厌氧条件的250 mg/L, 约71.8%的S元素转化为 H_2S 然后被氧化成为S单质和少量 SO_4^{2-} 。 H_2S 去除效率随通氧量的增大而增大, 当通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时, 约96%的 H_2S 被氧化脱除。根据高通量测序结果, 与厌氧发酵相比, 在微氧条件下, 沼液中微生物多样性仅有轻微变化, 比较稳定; 硫氧化菌明显增多, 而产甲烷菌无明显变化。较高浓度硫氧化菌的存在, 有利于沼气中 H_2S 的及时转化, 可减轻 H_2S 对产甲烷菌活性的抑制, 从而促进厌氧发酵的进行。

关键词: 沼气; 微氧发酵; H_2S ; 硫元素转化; 微生物群落

中图分类号: X71

文献标志码: A

0 引 言

沼气发酵是在厌氧环境下, 农作物秸秆等废弃生物质(或添加一定量的禽畜粪便)在微生物作用下转化为沼气的过程^[1], 有研究认为发酵条件不同, 沼气发酵系统微生物群落结构也不同^[2]。沼气中一般含有50%~70% CH_4 , 30%~50% CO_2 和 $1\sim 12 \text{ g/m}^3$ 的 H_2S 等^[3]。 H_2S 的存在不仅易腐蚀设备, 而且会危害人体健康, 甚至会污染环境。因此, 沼气利用之前需进行脱硫处理。

目前, 我国沼气脱硫多采用异位干法脱硫, 但该方法存在脱硫剂需频繁更换或需要再生的问题^[4]。近年来, 微氧法(即向发酵系统通入少量氧气)原位脱硫日益受到国内外学者的关注^[4-5]。Díaz 等^[6-7]研究发现, 向生物反应器通入微量 O_2 或空气, 沼气中 H_2S 去除效率可达99%以上。Ramos 等^[8-9]在进行微氧脱硫小试实验时发现约60%的 H_2S 被氧化为S单质沉积在发酵瓶底部; 对微生物群落分析发现发酵液中至少存在3种硫氧化菌。本课题组建立了一套微氧原位脱除 H_2S 净化沼气的小试装置, 并取得初步研究成果^[10]。

然而, 关于微氧条件下发酵系统内S元素转化及微生物群落变化在国内鲜有文献报道^[11-12]。本文以水稻秸秆与猪粪的混合物为发酵底物, 探索微氧发酵过程中

S元素转化、微生物群落以及通氧量的影响, 以期为进一步微氧发酵原位脱硫的应用提供理论指导。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

本实验使用的原料主要为水稻秸秆(使用前粉碎)、猪粪及沼液, 总固体(TS)分别为90.30%、23.30%、1.87%。水稻秸秆取自杭州萧山靖江街道, 猪粪取自萧山某养猪场, 沼液取自杭州正兴牧业有限公司。

1.2 实验方法

厌氧发酵装置主要由沼气发酵瓶(1 L)、沼气收集瓶(2 L)等构成, 实验装置如图1a所示。将14 g 水稻秸秆、160 g 湿猪粪混匀后与200 mL 沼液一同加入沼气发酵瓶, 加水稀释至700 mL, 调节pH值至中性。向发酵瓶内通入氩气排空发酵装置内的空气, 使之完全处于厌氧环境。

将发酵瓶置于恒温水浴锅中, 温度控制为 $(35\pm 1)^\circ\text{C}$, 以每天3次的通氧频率, 发酵周期为35 d。根据前期预实验测得的沼气产量及 H_2S 含量, 控制 O_2 的通入量分别为 3.95 L/m^3 沼气(相当于按式(1)计算量的1倍)、 7.90 L/m^3 沼气(2倍量)、 11.85 L/m^3 沼气(3倍量), 并设

收稿日期: 2017-08-21

基金项目: 中德合作项目-德国罗伯特·博世基金会(Robert Bosch Stiftung)基金(32.5.8003.0078.0)

通信作者: 林春绵(1962—), 男, 博士、教授, 主要从事生物质的资源化与能源化利用以及超临界流体技术方面的研究与应用。

lcm@zjut.edu.cn

置不通 O₂ 的对照实验, 每组各设 3 个平行实验。沼气日产量通过每天直接读取顶空收集瓶的刻度而获得。



为了解沼气发酵系统 S 元素的转化, 在集气瓶与发酵瓶之间增设一个吸收瓶, 其中加入 40 g/L 的 NaOH 溶液 400 mL, 用来吸收沼气中的 H₂S, 并在反应结束后测其含量, 如图 1b 所示。

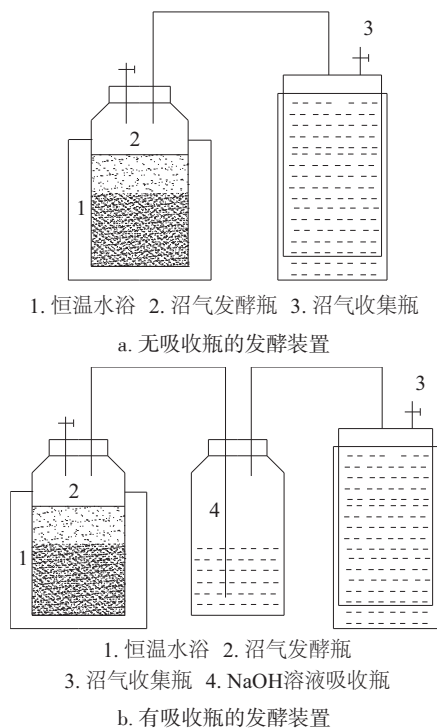


图 1 沼气发酵实验装置示意图

Fig. 1 Schematics of experimental installation for biogas fermentation

1.3 检测方法

采用美国公共卫生协会 (APHA) 水和废水检验的标准方法^[13]测定秸秆、猪粪和沼液的 TS; 采用 Vario EL III 元素分析仪测定秸秆、猪粪和沼液 (烘干) 中硫含量; 采用气相色谱法 (TCD, 热导检测器) 测定沼气中 CH₄、CO₂ 的含量; 采用《天然气含硫化化合物的测定》(GB/T 11060.2—2008) 测定发酵后沼液和吸收瓶水中的 S²⁻ (用 NaOH 固定); 采用气相色谱法 (FPD, 硫磷检测器) 测定沼气中 H₂S; 采用离子色谱法测定水中 SO₄²⁻; 采用高通量技术鉴别微生物群落。

2 结果与分析

2.1 S 元素的测定与分析

发酵原料及沼液中 S 元素的质量分数如表 1 所

示。水稻秸秆、猪粪、接种沼液、厌氧发酵沼液和微氧发酵沼液中的总硫质量分数分别为 0.123%、0.530%、0.029%、0.025% 和 0.010%。秸秆中的 S 元素主要以有机硫形式存在^[14], 猪粪中 S 元素部分以有机硫形式存在, 部分以无机硫 (SO₄²⁻ 和 S²⁻) 形式存在^[15], 而沼液中 S 元素主要以无机硫形式存在^[16]。

一次实验原料中硫质量分别为 0.017、0.848、0.058 g, 总硫量为 0.923 g, 即 0.132 g 硫/100 g 发酵液。猪粪是发酵系统中 S 元素的主要来源, 占发酵原料中 S 元素质量的 91.9%。厌氧发酵和微氧发酵后沼液中 S 元素质量分别为 0.175 和 0.070 g, 说明厌氧和微氧发酵后原料中 S 元素分别有 19.0% 和 7.6% 残留在沼液中。

表 1 发酵原料中硫含量

Table 1 Sulfur content in fermentation raw materials

序号	原料	质量/g	硫质量分数/%	硫质量/g
1	水稻秸秆	14	0.123	0.017
2	猪粪	160	0.530	0.848
3	接种沼液	200	0.029	0.058
4	厌氧发酵后沼液	700	0.025	0.175
5	微氧发酵后沼液	700	0.010	0.070

2.2 厌氧条件下 S 元素的转化

厌氧条件下产生的沼气经 NaOH 溶液吸收, 气相分析结果显示吸收后沼气中 CH₄ 含量高达 95%, 而 CO₂ 未检测到。对集气瓶中的水进行测定, 也未检测到 SO₄²⁻, 说明沼气经 NaOH 溶液吸收瓶后, CO₂、H₂S 等物质均被完全吸收。实验测得吸收瓶中 S²⁻ 浓度为 1.52 g/L, 含硫量为 0.606 g, 相当于 0.087 g/100 g 沼液, 意味着在厌氧发酵过程中约 65.7% 的 S 元素转化成 S²⁻。

如前所述, 原料中总硫质量约 0.923 g, 而吸收瓶中 S²⁻ 量为 0.606 g, 可见在发酵过程中约有 65.7% 的 S 元素转化为 H₂S 进入沼气。发酵后沼液中 S²⁻ 浓度为 250 mg/L, 折合含硫量 0.175 g, 约占 19.0%。因此, 还有约 0.142 g (约占 15.4%) S 元素残留在沼渣中未参与生物转化。

2.3 微氧条件下 H₂S 的转化

以每天 3 次的通氧频率, 在不同通氧量下, 通过对比发酵瓶及集气瓶中 H₂S 浓度变化规律来探究 H₂S 的转化。微氧发酵过程中, 发酵瓶与集气瓶沼气中 H₂S 浓度变化如表 2 所示, 发酵初期, 发酵瓶中 H₂S 浓度较大, 尤其是在发酵进行到第 7 天时, 发酵瓶中 H₂S 浓度达到

最大,然后逐步降低;微氧发酵条件下,沼气中 H_2S 浓度也呈先高后低的趋势。分析原因,一方面可能是发酵初期,产氢产酸过程中蛋白质水解,有较多 H_2S 气体产生,随着发酵的进行,蛋白质水解减弱,产甲烷能力加强,从而导致 H_2S 浓度下降;另一方面,可能是随着沼气产量的增加,对沼气中稀释作用加强,从而导致 H_2S 浓度降低。

微氧发酵过程中,发酵瓶沼气中的 H_2S 浓度明显高

于集气瓶,这说明沼气中 H_2S 的氧化脱除反应主要发生在发酵瓶。通氧量为 3.95 L/m^3 沼气时,集气瓶沼气中 H_2S 浓度仍较高,可见理论 1 倍的通氧量略显不足;而通氧量为 7.90 L/m^3 沼气时,沼气中 H_2S 大部分被生物氧化转化,此时集气瓶沼气中 H_2S 相对较低;当通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时,集气瓶沼气中 H_2S 的平均浓度约维持在 200 mg/m^3 ,去除率约为 96%。

表2 发酵瓶及集气瓶沼气中 H_2S 浓度

Table 2 Concentration of H_2S in biogas from fermentation or collecting bottle

		mg/m ³					
位置	通氧量/L·m ³ 沼气	第2天	第7天	第12天	第17天	第22天	第27天
发酵瓶	对照组	5668	14088	6622	3508	2688	2577
	3.95	6294	13803	6029	3003	1750	1591
	7.90	6237	17961	3934	1962	1097	1003
	11.85	6464	15531	3911	1566	986	887
集气瓶	3.95	1242	5018	1547	1130	866	684
	7.90	227	720	211	299	173	168
	11.85	211	572	218	202	157	127

如前所述,沼气中 H_2S 可被深度氧化为 SO_4^{2-} ,由于集气装置中装有一定量的水, SO_4^{2-} 易溶解在水中。通过定时测定水中 SO_4^{2-} 浓度,可为探究 H_2S 转化提供支持。集气瓶水中的 SO_4^{2-} 浓度变化见图 2,随着发酵的进行,集气瓶中 SO_4^{2-} 浓度增大。通氧量越大, SO_4^{2-} 的浓度越大,且实验组集气瓶中 SO_4^{2-} 浓度均高于对照组。由于沼气发酵体系并非绝对无氧,对照实验组沼气中也有少量的 H_2S 被氧化成 SO_4^{2-} 。实验组中通氧量越大,沼气中 H_2S 转化为 SO_4^{2-} 的量越多。当通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时,集气瓶水中 SO_4^{2-} 浓度最大可达 45 mg/L ,总含硫量小于 30 mg ,仅占系统中硫总量 0.923 g 的 3.3%。

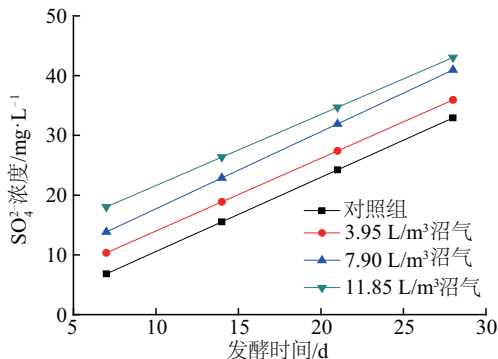


图2 集气瓶水中的 SO_4^{2-} 浓度

Fig. 2 SO_4^{2-} concentration in collecting bottle

在通氧量相同(11.85 L/m^3 沼气),集气瓶中水不同

初始 pH 值条件下, SO_4^{2-} 浓度变化如图 3 所示。随着发酵的进行,集气瓶中 SO_4^{2-} 浓度酸性条件的高于弱酸性,高于中性。当 pH 值=7.0、6.0、3.0 时,发酵结束后测得 SO_4^{2-} 浓度分别为 40、45、70 mg/L,说明酸性条件对 SO_4^{2-} 的生成有促进作用,酸性越强,越有利于 SO_4^{2-} 的生成。通常情况下, O 将 H_2S 氧化成 S ,当氧过量时 S 才会进一步转化成 SO_4^{2-} 。考虑工程应用的简单化和 S 单质的回收利用,后续试验中收集装置中水控制在中性条件,即不作 pH 值调节。

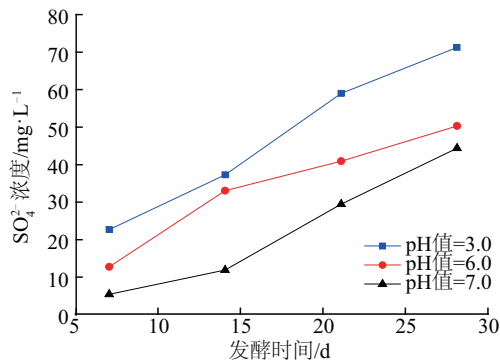


图3 不同pH值下集气瓶中 SO_4^{2-} 浓度

Fig. 3 SO_4^{2-} concentration in collecting bottle with different pH

通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时,沼液中的 S^{2-} 浓度较低,约 100 mg/L ,远低于对照组(厌氧条件)的 250 mg/L ,表明在微氧条件下产生的 H_2S 大部分被氧化,溶解在沼液中的 S^{2-} 相对较少,含硫量 0.070 g 。脱硫后沼气中

H₂S 平均浓度为 203 mg/L,沼气累计产量 11000 mL,含硫量 0.021 g;集气瓶(2 L)中为 45 mg/L,约有 0.027 g 的 S 单质被转化成 SO₄²⁻ 保留在集气瓶中。如果视沼渣中 S 元素残留与厌氧条件下一致,则约有 0.663 g 的 S 元素从 H₂S 被氧化成为 S 单质和少量 SO₄²⁻。

2.4 微氧条件下沼气发酵系统微生物群落分析

待发酵结束后测取发酵液中微生物群落,微生物群落采用 Bray-Curtis 算法分析并以树状图显示,其中 1 号为不通氧的对照组,2 号~4 号为实验组,通氧量分别为 3.95、7.90、11.85 L/m³ 沼气。对微生物多样性指数分析,如表 3 所示。样品的测序深度(Coverage)指数具有较高的值,均大于 90%,趋势较为平缓,说明测序数据量足够大,足以反映绝大多数的微生物信息。对比样本的丰度(Chao)指数,结果显示,通氧量为 3.95、7.90 L/m³ 沼气时,丰度高于对照组及通氧量为 11.85 L/m³ 沼气的实验组,说明适度通氧可促进物种丰度,但过度通氧会减少物种丰度,有可能对发酵产生不利影响。从多样性(Shannon)指数可知,4 个样品的总单元(OTU)在 5 附近上、下波动,说明发酵过程中细菌的多样性变化不大,较稳定。

表 3 多样性指数分析
Table 3 Analysis on richness

样品 编号	OTU	Chao	Shannon	Goods Coverage/%
1	2526	9071	4.6786	93.73
2	2884	10493	5.1376	92.80
3	2723	10234	5.0204	93.31
4	2429	8857	4.9363	94.05

图 4 为属水平上物种组成的聚类,2 号、3 号通氧量分别为 3.95、7.90 L/m³ 沼气,在属水平上相似度为 0.884,与对照组相关值为 0.819,而 3 号通氧量为 11.85 L/m³ 沼气与对照组的相关值约为 0.775。相关值越高,微生物群落的相似性越高。由 2 号和 3 号的相关性可得,通氧量在一定范围时其内部微生物群落之间的相关性较高,随着 O₂ 通入量的增加,微生物群落的相关性减弱,微生物受影响的程度增大。此外,沼气中 H₂S 含量随 O₂ 通入的增加而减少,也会导致微生物群落内部的相关性减弱。Unifrac.weighted 是综合考虑不同分类单元的物种进化速率和所占比重的一种计算不同样本之间微生物群落结构相似度的指标,Score 代表样品之间的差异程度。由表 4 可知,实验组 2 号~4 号与对照组 1 号差异性分别为 0.224、0.228、0.215,而实验组之间(2-3、2-4、

3-4)差异性分别为 0.167、0.169、0.195。实验组与对照组的差异性具有一致性,而实验组之间差异性较小,说明 O₂ 的通入对微生物群落产生的影响不大。

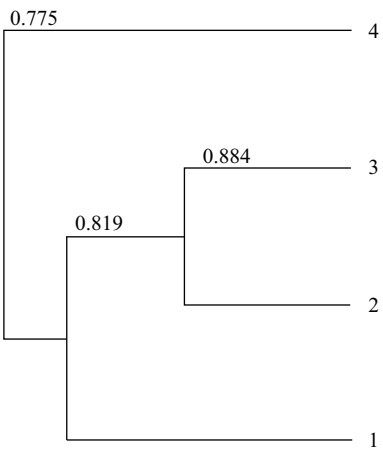


图 4 属水平上物种组成的聚类
Fig. 4 Clustering of species composition at genus level

表 4 微生物群落的 Unifrac.weighted
Table 4 Unifrac.weighted in community

分组	Score	Sig
1-2	0.224	<0.0010
1-3	0.228	<0.0010
1-4	0.215	<0.0010
2-3	0.167	<0.0010
2-4	0.169	<0.0010
3-4	0.195	<0.0010

注:Sig<0.001 表示 Score 值是可信的。
产甲烷菌是厌氧发酵系统中微生物群落的重要组成部分,O₂ 的通入,体系中利用 H₂S 和 O₂ 的微生物群落也会增加。不同通氧量下微生物种类如表 5 所示。

表 5 发酵液中产甲烷菌与硫化菌的含量(%)
Table 5 Content of methane producing bacteria and sulphide-oxidising bacteria(%)

菌种	样品编号			
	1	2	3	4
产甲烷菌	0.140	0.140	0.140	0.130
硫化菌	0.017	0.052	0.128	0.171

由表 5 可知,实验组与对照组的发酵液中产甲烷菌含量差异不大。前期实验测得,对照组 CH₄ 产量低于实验组,而对照组的产甲烷率也略低于实验组,推测可能存在限制产甲烷菌活性的物质。比较硫化菌可知,对照组中含量约为 0.017%,而实验组明显高于对照组,分别

为 0.052%、0.128%、0.171%, 即在一定范围内 O_2 通入量越大, 硫氧化菌含量越高, H_2S 去除率越高, 与 Ramos 等^[9] 研究结果相似。

由前期实验知, 通氧量越大, 沼气中 H_2S 浓度越低。通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时, 沼气中 H_2S 浓度为 203 mg/m^3 , 沼液中 S^{2-} 浓度为 100 mg/L , 而对照组沼气中 H_2S 浓度达 9000 mg/m^3 , 沼液中 S^{2-} 浓度为 250 mg/L 。实验组硫氧化菌含量为 0.171%, 远高于对照组的含量 (0.017%)。表明发酵系统中, 硫氧化菌利用 O_2 将沼气中的 H_2S 氧化成其他物质, 发酵系统中丰富的 C、N 等元素为硫氧化菌的生长提供足够的营养。 H_2S 是产甲烷菌活动的重要因素, 而硫氧化菌的存在降低了 H_2S 浓度, 促进产甲烷菌的活性。通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时产 CH_4 量较对照组高 9%, 表明 O_2 的存在有利于硫氧化菌对 H_2S 的转化, 从而提高脱硫效率。

3 结 论

1) 沼气发酵实验原料中 S 元素主要来源于猪粪, 占 91.9%。厌氧发酵过程中有约 65.7% 的 S 元素转化为 H_2S 进入沼气, 19.0% 进入发酵后的沼液, 15.3% 残留在沼渣中未参与生物转化。在微氧发酵过程中, 沼液中 S^{2-} 的浓度 (100 mg/L) 远低于厌氧条件的 250 mg/L , 约 71.8% 的 S 元素转化为 H_2S 然后被氧化成为 S 单质和少量 SO_4^{2-} 。

2) 厌氧发酵初期沼气中 H_2S 浓度较高, 特别是在第 7 天达到最大值, 随后逐步降低, 平均浓度约 5000 mg/m^3 。微氧发酵沼气中 H_2S 浓度也呈先高后低的趋势。1 倍的通氧量得不到理想的脱硫效率, 随着通氧量的增大, 脱硫效率不断提高; 当通氧量为 11.85 L/m^3 沼气时, 沼气中 H_2S 与对照组相比去除效率可达 96%。

3) 不同通氧量条件下, 通过定时测定水中的 SO_4^{2-} 浓度, 发现通氧量越大, SO_4^{2-} 浓度越高, 当通氧量为 3 倍时, 集气瓶中 SO_4^{2-} 浓度最大可达 45 mg/L , 含硫量仅占系统中硫总量 3.3%。通氧量为 3 倍, 集气瓶中水初始 pH 值分别设定为酸性、弱酸性、中性 (pH 值=3.0、6.0、7.0) 时, 通过发酵结束后测 SO_4^{2-} 浓度, 结果表明酸性越强, 越有利于 SO_4^{2-} 的生成。

4) 高通量测序表明, 随着通氧量的增大, 微生物群落的多样性仅有轻微变化, 比较稳定; 从属水平上的聚类分析, 微生物群落与对照组的相关性减弱; 从 Unifrac weighted 分析, 对照组与实验组及实验组之间无明显差异; 沼液中硫氧化菌随通氧量的增加而增加, 而产甲烷菌含量无明显变化。较高浓度的硫氧化菌使体系中 H_2S 及时转化, 从而减轻了 H_2S 对产甲烷菌活性抑制,

进而提高甲烷产量。

[参考文献]

- [1] 王芳, 牛卫生, 罗冰, 等. 热化学预处理玉米秸秆厌氧消化产气特性研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(8): 1965-1970.
WANG F, NIU W S, LUO B, et al. Biogas production characteristics of anaerobic digestion of corn stalk after thermo-chemical pretreatment [J]. Acta energiae solaris sinica, 2015, 36(8): 1965-1970.
- [2] 芮俊鹏, 李吉进, 李家宝, 等. 猪粪原料沼气工程系统中的原核微生物群落结构[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1868-1875.
RUI J P, LI J J, LI J B, et al. Prokaryotic community structures in biogas plants with swine manure [J]. Journal of chemical industry and engineering, 2014, 65(5): 1868-1875.
- [3] 冉毅, 蔡萍, 黄家鹄, 等. 国内外沼气提纯生物天然气技术研究及应用[J]. 中国沼气, 2016, 34(5): 61-66.
RAN Y, CAI P, HUANG J H, et al. A review on research and application of biogas upgrading technologies in China and abroad [J]. China biogas, 2016, 34(5): 61-66.
- [4] 张明珠, 苏良湖, 张龙江, 等. 生物气脱硫技术及其研究进展[J]. 环境卫生工程, 2016, 24(6): 80-85.
ZHANG M Z, SU L H, ZHANG L J, et al. Desulfurization technologies of biogas and its progress [J]. Environmental sanitation engineering, 2016, 24(6): 80-85.
- [5] 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 M M, YU G, LIN C M. Research progress on biogas desulfurization technologies [J]. Renewable energy, 2012, 30(10): 73-78.
- [6] 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.
- [7] DIAZ I, PEREZ S I, FERRERO E M, et al. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters [J]. Bioresource technology, 2011, 102(4): 3768-3775.
- [8] RAMOS I, PEÑA M, FDZ-POLANCO M. Where does the removal of H_2S from biogas occur in microaerobic reactors [J]. Bioresource technology, 2014, 166(8): 151-157.

- [9] RAMOS I, PÉREZ R, FDZ-POLANCO M. Microaerobic desulphurisation unit: a new biological system for the removal of H_2S from biogas[J]. *Bioresource technology*, 2013, 142(8): 633-640.
- [10] 林春绵, 章祎玛, 叶媛媛, 等. 沼气的微氧法原位脱硫试验[J]. *浙江工业大学学报*, 2017, 45(1): 37-42.
LIN C M, ZHANG Y M, YE Y Y, et al. Microaerobic in-situ removal of hydrogen sulphide in biogas producing [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2017, 45(1): 37-42.
- [11] RAMOS I, PÉREZ R, REINOSO M, et al. Microaerobic digestion of sewage sludge on an industrial-pilot scale: the efficiency of biogas desulphurisation under different configurations and the impact of O_2 on the microbial communities [J]. *Bioresource technology*, 2014, 164: 338-346.
- [12] CARRERA-CHAPELA F, DONOSO-BRAVO A, JEISON D, et al. Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H_2S formation and transfer [J]. *Biochemical engineering journal*, 2016, 112: 13-19.
- [13] CLESCERL L S. Standard method for the examination of water and wastewater[M]. 20th Ed. Washington D C: American Public Health Association, 1998.
- [14] 李刚. 生物质能源化利用与硫循环[J]. *可再生能源*, 2004, 39(2): 39-40.
LI G. The utilization of the biomass for energy and the cycle for the sulfur[J]. *Renewable energy*, 2004, 39(2): 39-40.
- [15] 陈朱蕾, 刘玉珠, 熊尚凌. 猪粪臭气的药物处理法[J]. *环境卫生工程*, 2003, 11(4): 171-173.
CHEN Z L, LIU Y Z, XIONG S L. Chemical treatment of pig dung's deodorization[J]. *Environmental sanitation engineering*, 2003, 11(4): 171-173.
- [16] 王宇, 金生威, 鞠天琛, 等. 沼液中挥发性有机物去除技术及肥效验证[J]. *华南农业大学学报*, 2015, 36(4): 50-54.
WANG Y, JIN S W, JU T C, et al. Removal technology of volatile organic compounds from biogas slurry and fertilizer efficiency test[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2015, 36(4): 50-54.

SULFUR TRANSFORMATION AND MICROBIAL COMMUNITY IN MICROAEROBIC FERMENTATION OF BIOGAS

Lin Chunmian, Cheng Yu'e, Deng Xiaoning, Zhang Yima, Zhou Xinkai

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The introduction of trace oxygen into the anaerobic fermentation system can effectively reduce the concentration of H_2S in biogas and realize in situ desulfurization of biogas. The effects of sulfur element transformation, microbial community characteristics and oxygen input quantity on microbial fermentation were studied by using rice straw and pig manure as substrate. The results showed that about 65.7% of the sulfur in the raw material was converted into H_2S in the biogas in the process of anaerobic fermentation, 19.0% entering biogas slurry after fermentation, and 15.3% remained in biogas residue. Under the condition of micro-oxygen, the concentration of S^{2-} in biogas slurry (100 mg/L) is much lower than 250 mg/L at anaerobic conditions. About 71.8% of sulfur is converted to H_2S and then oxidized into S element and a small amount of SO_4^{2-} . H_2S removal efficiency increases with the increase of oxygen, and when the oxygen input quantity 11.85 L/m³ biogas, about 96% of H_2S is oxidized. According to the results of high-throughput sequencing, under micro aerobes condition the microbial diversity in slurry only changed slightly and the sulfur-oxidizing bacteria increased significantly compared with that of anogenic fermentation, but methanogens does not change significantly. The presence of higher concentrations of sulfur-oxidizing bacteria can enhance the conversion of H_2S timely and reduces the inhibition of H_2S to methanogenic bacteria.

Keywords: biogas; micro-aerobic fermentation; hydrogen sulfide; sulfur conversion; microbial community