

沼气脱硫技术研究进展

吴檬檬, 于干, 林春绵

(浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 沼气通常含有少量的 H_2S , 在使用过程中会对金属设备和管道产生强烈的腐蚀, 并产生 SO_2 等有害气体污染环境, 故须对沼气进行脱硫处理。目前工业应用较多的传统沼气脱硫技术包括干法脱硫与湿法脱硫, 但却存在着脱硫成本高、易产生二次污染等问题。生物脱硫、原位脱硫、废水脱氮与沼气脱硫耦联工艺以及三氯化铁吸收—电化学再生脱硫等新兴的脱硫技术, 因具有能耗低、无二次污染等优点而越来越受到人们的重视, 具有良好的发展前景。

关键词: 沼气; 甲烷; 硫化氢; 脱硫

中图分类号: TK6; X701.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2012)10-0073-06

Research progress on biogas desulfurization technologies

WU Meng-meng, YU Gan, LIN Chun-mian

(College of Biological and Environmental Engineering Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A small amount of hydrogen sulfide was contained in biogas, which might corrode metal equipment and pipeline, and made environmental pollution cause harmful gas emission of sulfur dioxide. The traditional desulfurization technologies for biogas was included the wet and dry technology, which were widely applied in industry. However, the disadvantages of the traditional desulfurization technologies was that high-cost and secondary pollution. New desulfurization technologies, such as biodesulfurization, in-situ desulfurization, coupling denitrification from wastewater and desulfurization from biogas and desulfurization with absorption by ferric chloride-regeneration by electrochemistry, which was attracted more and more attention, also have a good prospect due to its advantages such as low energy expenditure and few secondary pollution.

Key words: biogas; methane; hydrogen sulfide; desulfurization

0 引言

现阶段, 我国对有机废水、秸秆、畜禽粪便等进行厌氧发酵处理的主要目的是防止它们因为无法得到有效利用而污染环境, 发酵过程中产生的沼气只是作为一种附属产品, 故没有得到很好的利用。随着经济的高速发展, 世界各地能源需求量日益上升。在能源结构中, 以石油、煤炭等为主的化石能源依旧占据着主体地位, 人类若过分依赖这些传统化石能源, 其不可再生性必将引起能源危机。沼气作为一种新兴的绿色能源逐渐引起人们的重视, 以沼气为目标产物的厌氧发酵工艺将在实际工程上得到越来越广泛

的应用, 以此来缓解能源危机, 保护自然环境。

沼气是一种混合气体, 一般含 CH_4 为 60%~70%, CO_2 为 30%~40%, 少量的 H_2S 、水汽、 NH_3 以及痕量的 SO_2 、 H_2 、 N_2 、 CO 、卤代烃等杂质, 其中 H_2S 的危害较大, 影响了沼气的回收利用^[1]。沼气用途不同, 对 H_2S 含量的要求也不同, 相应国家及行业标准规定: 若利用沼气发电, 则 H_2S 的浓度需小于等于 200~300 mg/m^3 ; 若将沼气作为车用燃料或并入燃气管网, 则 H_2S 浓度需小于等于 15 mg/m^3 。沼气中 H_2S 的质量浓度一般为 1~12 g/m^3 , 远远超过标准中的规定, 若不进行预处理, 沼气中含有的 H_2S 会腐蚀金属管道、仪器仪表

收稿日期: 2012-06-19。

作者简介: 吴檬檬(1988-), 女, 浙江余姚人, 硕士研究生, 从事沼气脱硫研究。E-mail: wumengmeng1350@163.com

通讯作者: 林春绵(1962-), 男, 浙江平阳人, 教授, 从事生物质的资源化与能源化利用以及超临界流体技术研究及应用工作。

E-mail: lcm@zjut.edu.cn

表,而且产生的 SO₂ 等有害气体就会污染环境。因此,沼气在综合利用之前必须进行 H₂S 脱除。

1 传统的脱硫方法

1.1 湿法脱硫

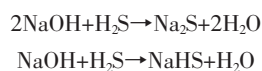
湿法脱硫技术是一种利用特定的溶剂与气体逆流接触脱除 H₂S,而溶剂则通过再生后重新进行吸收利用的脱硫方式^[2]。根据吸收机理不同,可分为化学吸收法、物理吸收法、物理化学吸收法以及湿式氧化法,适宜处理气量大、H₂S 浓度高的气体。湿法脱硫技术工艺流程简单、操作连续、脱硫效率高,现已在工业上得到了一定应用,而没有得到广泛应用的原因是系统一次性投资多、运行管理复杂、脱硫成本高以及吸收液虽可再生但仍需更换等问题。

1.1.1 碱性液体吸收法

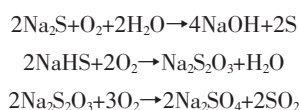
沼气从塔底进入并与吸收液(如氢氧化钠、氨水等碱性液体)逆流接触反应,净化后的沼气从塔顶排出,利用氧气对吸收液进行再生的脱硫方式称为碱性液体吸收法^[2]。

(1)以氢氧化钠作为吸收液^[3]

H₂S 脱除反应如下:



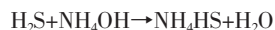
吸收液再生反应如下:



由于受到流速、流量等因素的影响,H₂S 并不能全部溶解于碱液中,而且溶解过程中易生成硫氢化钠,硫氢化钠与氧气反应生成的有害物质硫代硫酸盐以及硫酸盐在吸收液中富集,而这部分吸收液在补充新鲜碱液后将继续使用,有害物质的存在影响了吸收液的吸收能力,降低了脱硫效率。为了提高脱硫效率,需要定期外排脱硫循环液并对其进行适当地处理,增加了脱硫成本,而外排的脱硫循环液若处理不当,将对环境造成污染^[4]。

(2)以氨水作为吸收液^[2]

H₂S 脱除反应如下:

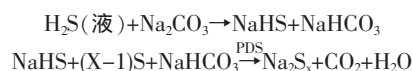


H₂S 溶解于氨水后与氢氧化铵反应生成硫氢化铵和水。吸收液再生过程是将空气通入含硫氢化铵的溶液中对 H₂S 进行解析,解析后的溶液通入新鲜氨水后可继续作为吸收液吸收 H₂S。但以下因素制约着该技术的工业应用:解析后的 H₂S 需进行二次处理,以免污染环境;经过处理得到的硫颗粒较小,不易分离;氨水腐蚀设备并且污染环境。

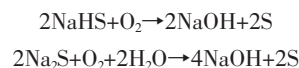
1.1.2 PDS 法

PDS 是钛菁钴磺酸盐系化合物的混合物,对硫化物具有很强的催化活性,PDS 法脱硫由脱硫和氧化再生两个过程组成。脱硫过程包括无机硫与有机硫的脱除^[4],本文主要介绍无机硫的脱除过程。

无机硫脱除反应如下:



氧化再生反应如下:



PDS 法中,硫氢化钠与碳酸氢钠以及单质硫的反应,不仅解决了硫氢化钠与氧气反应生成有害物质硫代硫酸盐和硫酸盐的问题,而且反应产物能使溶液的硫容量较一般液相催化法高、生成的单质硫较其它方法的颗粒大、生成的硫泡沫易被浮选与分离。北京大学的李坚采用 PDS 法处理某污水厂消化沼气,平均脱硫效率高达 95%^[4]。但 PDS 法催化剂合成费用高^[1];生成的单质硫颗粒较大造成设备、管道堵塞;沼气压力不稳、沼气中含尘等均阻碍了 PDS 法的工业应用^[4]。

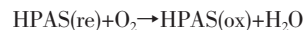
1.1.3 HPAS 氧化—空气再生法

杂多化合物(HPC)可去除沼气中的 H₂S 并对生成的单质硫进行回收利用,这里以磷钼酸钠(Na₃PMO₁₂O₄₀,简记为 HPAS)为例进行简述。HPAS 具有良好的氧化还原能力,能将 H₂S 转换为单质硫。HPAS 法由脱硫和氧化再生两个过程组成^{[5],[6]}。

脱硫过程如下:



再生过程如下:



在 HPAS 氧化—空气再生法中,因 HPAS 具有合适的氧化还原电位,H₂S 被氧化为单质硫而非硫酸盐等高价态含硫化合物,故可对单质硫进行回收利用,还原态的 HPAS 能够通过空气中的氧气进行再生,脱硫效率平均可达 95%,最高可达 99%以上。Wang R 采用此方法对沼气脱硫进行实验室研究,发现吸收过程与再生过程几乎不受温度影响,在常温下即可完成并且具有良好的吸收与再生速率;相较于其他湿法脱硫技术,HPAS 氧化—空气再生法具有相对较高的单质硫产量^[6]。但吸收剂的流失问题制约着该法的工业应用,目前仍处于实验室研究阶段。

1.1.4 其它湿法脱硫技术

萘醌氧化脱硫技术、Zn/Fe 体系湿法催化氧化技术等是除了以上技术之外研究较多的沼气湿法脱硫技术^[5]。萘醌氧化脱硫技术利用萘醌具有合适的氧化还原电位的特点而将 H₂S 转化为单质硫从而达到沼气脱硫的目的;Zn/Fe 体系湿法催化氧化技术采用含锌、铁的混合溶液作为脱硫剂,锌与 H₂S 反应生成沉淀形式的硫化锌,溶液中的铁将硫化锌氧化形成单质硫,而释放的锌将继续参与反应脱除沼气中的 H₂S。

1.2 干法脱硫

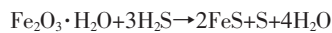
干法脱硫技术是一种利用氧气将 H₂S 氧化为单质硫

或硫化物的沼气脱硫方式^[5]。根据原理以及方法的不同可将其分为化学吸附法、化学吸收法以及催化加氢法^[7],而常用的方法为膜分离法、分子筛法、变压吸附(PSA)法、不可再生固定床吸附法以及低温分离法等^[1],适宜处理 H₂S 浓度较低的气体,因其结构简单、脱硫技术成熟而在工业上得到广泛应用。但干法脱硫技术的装置占地面积大、操作不连续、脱硫剂再生困难且更换脱硫剂劳动强度大、硫容低、脱硫效率低等,上述因素制约了其发展^[2]。

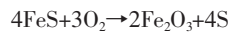
1.2.1 氧化铁干式脱硫法

氧化铁是一种古老的脱硫剂,又名海绵铁。Fe³⁺具有相当高的氧化还原电位,H₂S 被氧化为单质硫而非硫酸盐等高价态含硫化合物,故可对单质硫进行回收利用,而反应生成的单质硫对整个吸收过程具有催化作用。Fe³⁺所具有的这些性质使得氧化铁以及它的多种改良方法在工业上得到了广泛的应用^{[2],[5]}。氧化铁干式脱硫法由脱硫与氧化再生两个过程组成。

脱硫反应如下:



氧化再生反应如下:

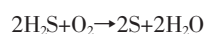


氧化铁对 H₂S 进行的是不可逆的化学吸收,在数秒内就能将 H₂S 脱除到 1 mg/m³ 以下,做到精细脱硫;氧化铁资源丰富,价廉易得,能够降低脱硫成本,且此方法操作简单、净化度高、工艺成熟。基于以上原因,氧化铁干式脱硫法是目前应用最多的沼气脱硫方法^[2]。但脱硫剂的不可连续还原再生性制约了其发展,牛克胜与孙严声在脱硫的同时通过自动控制系统连续定量地投加空气,实现了脱硫剂的连续还原再生、设备的连续运行^[8]。但在脱硫装置内进行脱硫剂再生需严格控制再生条件,如压力、温度、水分含量、pH 等均需控制在一定范围内,否则会存在安全隐患,最佳工艺参数的确定以使设备稳定运行是现阶段主要目标。

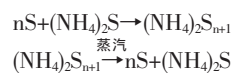
1.2.2 活性炭法

活性炭又名碳分子筛,是一种多孔性物质,可用于脱除沼气中的 H₂S 气体。活性炭法由脱硫与活性炭再生两个过程组成。活性炭具有储存氧气的能力,每克活性炭的储氧能力为 500~700 mg,脱硫过程中,活性炭催化 H₂S 与其中储存的氧气反应生成单质硫后被活性炭所吸附;当活性炭吸附饱和时,可用质量分数为 12%~14% 的硫化铵溶液对其进行再生^[3],而反应生成的多硫化铵进行蒸汽加热后可分解为硫化铵与单质硫,硫化铵继续循环利用,单质硫则可进行回收利用。相关反应如下^[7]:

脱硫反应:



再生反应:



活性炭的比表面积大、吸附性强、热稳定性好、吸附容量高,故具有很好的脱硫效率,可达 99%;与 H₂S 气体的反应速度快、接触时间短、处理气量大,价格低廉的特点又降低了脱硫成本^[3];若选择合适的活性炭还能除去其他的有机物。虽然活性炭吸附脱硫具有以上优势,但其对水分的严格要求也是不容忽视的,活性炭中含有水分,则会影响吸附效果,H₂S 与氧气在活性炭中反应时产生的水就制约着活性炭的吸附脱硫;活性炭需用 150~180 °C 的过热蒸汽再生也是其制约因素之一^[7]。

1.2.3 膜分离法

近年来,膜分离技术脱除沼气中的 H₂S 气体逐渐成为了研究热点。其原理是:膜分离是一个浓度差驱动的过程,由于 CO₂、H₂S 等杂质的相对渗透率大于 CH₄ 的相对渗透率,故当沼气通过膜分离器时,CO₂、H₂S 等渗透到高压侧形成渗透气,而沼气中的 CH₄ 气体成为渗余气从另一侧流出^[9]。

鉴于膜分离法具有设备简单、能耗低、使用方便、易于操作、节能环保等优点,而且在脱除 H₂S 的过程中能够同时脱除 CO₂ 等杂质气体,故具有一定应用前景^[9]。但该方法并没有得到广泛应用是因为制膜工艺较复杂以致膜的造价很高、膜的性能不够稳定(进气流量、膜两侧压差、温度等均会影响到脱硫的有效进行),降低膜造价的方法以及最佳的脱硫工艺参数是此方法主要攻关方向。

1.2.4 其它干法脱硫技术

除了氧化铁干式脱硫法、活性炭法、膜分离法以外,变压吸附法、离子交换树脂法、微波法等也是主要的沼气干法脱硫工艺^{[1],[2]}。变压吸附法是利用 H₂S、CO₂ 等高沸点杂质气体易被吸附剂床层所吸附,CH₄ 等低沸点气体不易被吸附剂床层所吸附的特点而达到脱硫的目的;离子交换树脂法是利用大网状离子交换树脂对 H₂S 良好的吸着能力,且在增压下这种吸着能力能够进一步提高的特点来脱除沼气中的 H₂S;而微波法则通过微波能量激发等离子化学反应,从而将 H₂S 分解成单质硫和氢气来达到脱硫目的。

2 新兴的脱硫方法

目前,传统的沼气脱硫工艺工业应用较多,但脱硫成本高、易产生二次污染等问题的存在制约了它的长远发展,虽然研究人员积极研发新的湿法与干法脱硫工艺,但进展并不大。以上原因促使一种成本低且二次污染少的新工艺产生,生物脱硫作为一种设备简单、投资小、能耗低、二次污染少的脱硫工艺,逐渐受到人们的关注;同时原位脱硫工艺、废水脱氮与沼气脱硫耦联工艺、三氯化铁吸收—电化学再生脱硫工艺亦成为人们研究热点。

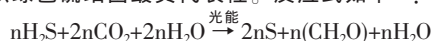
2.1 生物脱硫

生物脱硫(生物直接脱硫)是一种设立独立的脱硫单元,利用特定微生物将沼气中的 H₂S 转化为单质硫或硫酸盐的脱硫方式^[1]。生物脱硫过程可分为三个阶段:(1)H₂S 气体的溶解过程,即 H₂S 气体由气相转移到液相;(2)液相

中的 H₂S 被微生物吸收,转移至微生物的体内;(3)转移至微生物体内的 H₂S 作为营养物质被分解、转化、利用。脱硫微生物菌群方面,目前研究较多的为光能自养型微生物与化能自养型微生物^[4]。

2.1.1 光能自养型

在光照、无机营养物质存在的条件下,光能自养型硫细菌能以 H₂S 作为同化 CO₂ 的供氢体,将 CO₂ 合成为新的细胞物质的同时将 H₂S 氧化为单质硫或硫酸盐,绿色硫细菌与紫色硫细菌是典型的严格厌氧的光能自养型脱硫微生物,又以绿色硫细菌最具代表性。反应式如下^[10]:

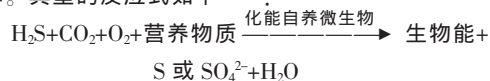


研究人员对如何提高光能自养型微生物的脱硫效率方面进行了相关研究,取得了一定成果。在反应器的选择方面,研究发现固定化增殖的生物膜反应器较活性污泥反应器的效果好,因为对于固定化增殖的生物膜反应器而言,光直接照射到管内壁的生物膜上时,光能利用效率和脱硫效率高,而活性污泥反应器中,活性污泥微生物加速了光强度的衰减,使管中心的光照强度不足,光能利用效率和脱硫效率降低;在光源的选择方面,单色光作为反应器的光源是最佳的,在相同的光照强度下,白光较红光的脱硫效率高,而又以发光二极管的效率最高^[10]。

光能自养型微生物用于沼气脱硫具有如下优势:脱硫效率高、脱除 H₂S 的同时能够脱除一定量的 CO₂、有利于单质硫的分离回收^[11]。但该方法并没有工业应用的相关报道,其制约因素如下:处理负荷偏低,水力停留时间长;光能自养型微生物在 H₂S 脱除的过程中需要光照,故需消耗大量的辐射能,增加脱硫成本;随着反应的进行,由于硫单质的存在而使透光率逐渐降低,从而影响到脱硫效果;光照强度将会影响脱硫效果,光照不足降低 H₂S 的去除率,光照过剩则会导致单质硫继续被氧化为硫酸盐,为了回收利用产物中的单质硫,在脱硫过程中需严格控制反应条件,使光照强度与 H₂S 的负荷相适宜。由于以上制约因素,目前该工艺仍处于分批试验或实验室小试的研究阶段,如要进行工业应用,还需进行更深入的研究。

2.1.2 化能自养型

化能自养型微生物能对沼气进行脱硫处理生成单质硫或硫酸盐。脱氮硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌和排硫硫杆菌是典型的化能自养型微生物,脱氮硫杆菌以其选择性好、环境适应能力强的优势而最具代表性^[11]。沼气脱硫过程中化能自养型微生物能以无机碳或有机碳为碳源:若以 CO₂ 为碳源时,则在氧化 H₂S 的过程中获得能量,若以有机碳为碳源时,则进行异氧代谢;有氧的条件下以氧气作为电子受体,无氧的条件下则以硝化物作为电子受体。典型的反应式如下^{[10]、[13]}:



由以上反应式可知,化能自养型微生物在脱除沼气中 H₂S 的同时能够消耗 CO₂^[14]。若氧气过量主要产物为硫酸盐;若 H₂S 过量则主要产物为单质硫。故最终产物及比例取决于化能自养型微生物可利用的氧气量,通过控制氧气的含量使沼气中 H₂S 的含量达到标准,并尽可能对单质硫进行回收利用。

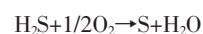
现阶段主要有两类利用化能自养型微生物进行沼气脱硫的工艺:谢尔-帕克生物脱硫工艺、铁盐吸收生物脱硫工艺^[11]。谢尔-帕克生物脱硫工艺是将含有化能自养型微生物的苏打水溶液与含有 H₂S 的沼气进行接触,H₂S 在化能自养型微生物的作用下反应生成单质硫或硫酸盐。该法以其操作安全性高;投资、操作成本低,维护费用小,经济效益高;脱硫效率高和适宜处理的 H₂S 浓度范围广的优点而在工业上得到了一定应用,是一种比较成熟的脱硫工艺。铁盐吸收生物脱硫工艺利用 Fe²⁺将 H₂S 氧化为单质硫,并在酸性的条件下(pH 为 1.2~1.8)利用氧化亚铁硫杆菌将 Fe²⁺转化 Fe³⁺进行循环利用。由于 Fe³⁺具有相当高的氧化还原电位,将 H₂S 氧化为单质硫,而单质硫不能被继续氧化为硫酸盐,因此可对单质硫进行回收利用,而且该法能耗低、投资少、环境污染少,成为近年来的研究热点。

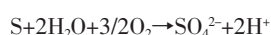
利用化能自养型微生物对沼气中的 H₂S 进行脱除的工艺已在工程上得到了应用,实践表明:平均脱硫效率高于 90%,最高可达 99%。杭州能源环境工程有限公司承包的山东民和牧业农业沼气发电工程,正是利用此法对沼气中的 H₂S 进行脱除,脱硫后沼气中 H₂S 浓度可维持在 200 mg/m³ 以下,去除率在 90% 以上。而且在民和牧业的工程应用过程中发现,H₂S 容积负荷越高,越有利于脱硫反应的进行,当负荷发生变化时可通过调节 pH 值、DO 浓度来保证运行效果的稳定。

2.2 原位脱硫

2.2.1 微氧法原位脱硫技术

脱除沼气中的 H₂S 气体最简单最直接的方法就是往厌氧消化罐内通入一定量的空气或氧气^[15],使之与 H₂S 反应生成单质硫或硫酸盐。以下三点证明了微氧法原位脱硫技术的可行性:(1)H₂S 与氧气反应生成单质硫或硫酸盐的吉布斯自由能均小于零,所以反应是可以自发进行的;(2)硫杆菌随处可见,并不需要额外接种,消化物的表面又可以为硫杆菌提供一个微观好氧环境和必需的营养物质以供其生长;(3)通常约有 1% 的兼性厌氧菌存在于厌氧环境中,它们能够保护严格厌氧菌(例如产甲烷菌)免受氧气的损害,试验证明微氧条件并不会降低有机物去除率以及甲烷产量,有的甚至由于兼性厌氧菌利用氧气进行水解作用或者 H₂S 的去除降低了其对产甲烷菌的毒性而使甲烷的产量有所增加,这也说明了微氧条件并不会影响厌氧发酵过程。微氧法原位脱硫技术反应式如下^{[16]、[18]}:





针对空气和氧气何者更适合作为沼气脱硫的氧源进行了相关研究。Diaz I 研究发现,利用空气或氧气对沼气进行脱硫处理,脱硫效率基本相同^[18]。但利用空气作为氧源必须要考虑到空气中氮气的稀释作用,由于氮气的引入降低了沼气中甲烷的浓度(由70%降低到59%),从而降低了沼气的能量效率。由于空气是一种几乎零成本的氧源,而有些装置受能量效率降低的影响较小,若将利用微氧法原位脱硫技术(以空气作为氧源)脱硫后的沼气应用于这些装置中,则以空气作为氧源既能降低脱硫成本又能保证脱硫后沼气的正常利用。

Wellinger A 研究发现往发酵罐内通入2%~6%的空气,可将H₂S的含量减少至20~100 mg/m³,转化效率可达80%~99%;Kobayashi T 通过控制反应时间以及空气的通入量,可以将H₂S的含量减至10 mg/m³以下^[20];而Diaz I 向厌氧污泥中通入微量氧气(速率为0.25NL 氧气/L 污泥),H₂S的去除效率可达98%,处理后的H₂S的浓度为100~300 mg/m³^[17]。

运用微氧法原位脱硫技术进行沼气脱硫可以减少额外的设备、降低脱硫成本,简化工艺,提高脱硫效率,具有相当广阔的市场应用前景^[15]。但不同的厌氧发酵原料产生的沼气成分不同,故需通入的氧气或空气量也不同,而通入的空气或氧气中只有一部分与H₂S反应,剩余的则混合于沼气中离开厌氧消化罐。由于在厌氧发酵的初期就通入空气或氧气,若通入的量过多则会影响厌氧发酵的正常进行,故探索如何提高脱硫效率的同时又不影响厌氧发酵的最佳空气或氧气量是今后研究的主要方向。

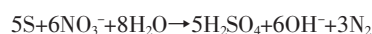
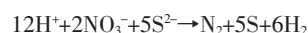
2.2.2 氯化铁原位脱硫技术

直接向厌氧消化罐内的消化污泥中加入氯化铁,氯化铁就会与H₂S反应生成硫化铁盐颗粒。这种方法可以降低沼气中H₂S的浓度,但并不能达到天然气或车用燃料所要求的水平,故氯化铁处理后的沼气并不能直接使用,而需进一步处理,但该方法脱硫成本低,主要的成本是氯化铁溶液产生的,故是一种很好的预处理手段^[19]。经氯化铁原位脱硫技术处理后的沼气可通过物理、化学或生物等脱硫工艺的后续处理以达到所要求的H₂S含量水平。

2.3 废水脱氮与沼气脱硫耦联工艺

2.1.2 中提到,化能自养型微生物在有氧的条件下,可以以氧气作为电子受体,在无氧的条件下可以以硝化物作为电子受体。邓良伟将废水脱氮与沼气脱硫工艺结合起来,开发了废水脱氮与沼气脱硫耦联新工艺^[22],对废水厌氧消化液进行好氧处理,并将其出水与含有H₂S的沼气进行混合处理,以硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体,H₂S为电子供体,经过化学反应,使得硝酸盐或亚硝酸盐转化为氮气,而H₂S转化为单质硫或硫酸盐。硫杆菌属中的脱氮硫杆菌是主要的同步脱氮脱硫微生物;而经研究发现,假单

胞菌、芽孢杆菌、苍白杆菌也具有同步脱氮脱硫的能力。反应式如下^{[22],[23]}:



Deng L W 进行了同步脱氮除硫试验的研究,发现在温度为30~32℃,空塔停留时间为6.70 min,水力停留时间为3.35 d,沼气中H₂S浓度为1 414~1 838 mg/m³,进水NO_x-N浓度为114~243 mg/L的条件下,废水脱氮与沼气脱硫耦联反应器脱硫效率平均可达96.7%,脱氮效率平均可达88.7%^[24]。陈子爱研究了硫氮比对两株脱氮除硫功能菌(荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌)的影响,结果表明荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌同步脱氮除硫效果最佳的摩尔比分别为5/2~5/3,5/3~5/4^[27]。

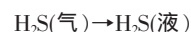
废水脱氮与沼气脱硫耦联工艺成本低、处理时间短、二次污染少^{[25],[26]},并且能够同时脱除废水中的硝酸盐、亚硝酸盐。但该工艺尚未完全成熟,相应的最佳工艺参数还需深入研究,例如最佳菌体密度、最佳硫氮比等。并且该工艺的主要目的是脱除废水中的硝酸盐或亚硝酸盐,而非完全H₂S。但随着废水脱氮与沼气脱硫耦联工艺在废水与气体净化领域的研究日益广泛,故该工艺发展成为一种实用的沼气脱硫工艺指日可待。

2.4 三氯化铁吸收—电化学再生脱硫

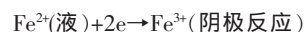
Fe³⁺的氧化还原电位较高,H₂S被氧化为单质硫而非硫酸盐等高价态含硫化合物,故可对单质硫进行回收利用,此前没有合适的方法将Fe²⁺转化为Fe³⁺,这就制约了三氯化铁作为吸收剂的脱硫技术的实际应用。直到近年来电解电化学的高速发展才为此带来了转机,它能高效地将Fe²⁺转化为Fe³⁺^{[1],[5]}。

三氯化铁吸收—电化学再生法由脱硫与氧化再生两个过程组成。脱硫过程以三氯化铁作为吸收剂脱除沼气中的H₂S;氧化再生过程以电化学的方法将Fe²⁺转化为Fe³⁺^[5]。

H₂S脱除反应如下:



氧化再生反应如下:



H₂S吸收阶段,CO₂与NH₃等气体不会阻碍吸收过程;铁盐再生阶段,由于再生反应是在特殊配置的电解电化学反应器中进行,故反应速度快且不会对环境产生不良影响。此外,整个工艺流程容易控制且作为吸收剂的铁盐价廉易得,所以工艺成本较低,即使在硫的混凝、重力分离的过程中会有铁盐流失,对工艺成本影响也较小。胡明成采用此方法进行沼气脱硫试验研究,在吸收时间为2 min,温度为15℃的情况下,H₂S的吸收效率可达85%~92%^[5]。故三氯化铁吸收—电化学再生法具有很好的市场前景。

3 结语

传统的沼气脱硫方法在工业上应用广泛,但存在成本高和二次污染等问题。新兴的脱硫方法能耗低、无二次污染,使其具有更大的发展空间。沼气的某些用途对 H₂S 含量的要求十分高,而新兴的脱硫技术未必能达到该要求,但由于后续脱除 CO₂ 的过程中也能对 H₂S 进行脱除(例如变压吸附法脱除 CO₂ 时, H₂S 在吸附剂上的吸附能力大于 CO₂, 脱除 CO₂ 的同时也能对 H₂S 进行脱除),故最终也可以使 H₂S 的含量达到相应的要求。

德国沼气脱硫技术发展迅速,新兴的沼气脱硫技术已经大规模应用于工业生产中,这与政府的大力扶持以及有效管理是分不开的。我国虽然致力于研究沼气脱硫技术,但发展进程较缓慢。为了促进我国沼气产业的发展,在坚持开发新技术新工艺为主,改良传统脱硫工艺为辅原则的基础上,还需加强国际间的交流与合作,向沼气产业发达的国家吸取经验,并经过自主研发后应用到中国沼气事业上来,提高我国沼气脱硫技术的发展水平,进一步为人类能源产业做出贡献。

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.

[2] 李金洋, 敖永华, 刘庆玉. 沼气脱硫方法的研究[J]. 农机化研究, 2008(8): 228-230.

[3] 王钢, 王欣, 刘伟, 等. 沼气脱硫技术研究[J]. 化学工程师, 2008, (1): 33-44.

[4] 李坚, 张书景, 李兆辉. 污水处理厂消化沼气脱硫(H₂S)实验[J]. 环境工程, 2006, 24(1): 43-45.

[5] 胡明成, 龙腾瑞, 李学军. 沼气脱硫技术研究新进展[J]. 桂林电子工业学院学报, 2004, 24(5): 64-67.

[6] WANG R. Investigation on a new liquid redox method for H₂S removal and sulfur recovery with heteropoly compound [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 111-121.

[7] 尹冰, 陈路明, 孔庆平. 车用沼气提纯净化工艺技术研究[J]. 现代化工, 2009, 29(11): 28-33.

[8] 牛克胜, 孙严声. 沼气干法脱硫连续再生工艺综述[J]. 中国沼气, 2003, 21(1): 26-27.

[9] 赵会军, 张庆国, 王树立, 等. 膜分离法脱除天然气中 H₂S 的实验研究[J]. 西南石油大学学报, 2009, 31(1): 121-124.

[10] 胡明成, 龙腾瑞. 沼气生物脱硫新技术[J]. 中国沼气, 2006, 25(2): 15-19.

[11] 王钢, 王欣, 高德玉. 沼气生物脱硫技术研究[J]. 应用能源技术, 2008(5): 33-35.

[12] 曹冬梅, 杨顺生, 杨飞黄, 等. 沼气中硫化氢气体的生物处理法[J]. 可再生能源, 2006(6): 63-65.

[13] 孙万刚, 孔垂雪, 宋立. 化能型沼气生物脱硫反应器研究进展[J]. 中国沼气, 2009, 27(1): 3-7.

[14] 刘卫国, 梁存珍, 杨栋. 沼气生物脱硫工艺的小试研究[J]. 中国沼气, 2010, 28(6): 24-26.

[15] 宋灿辉, 肖波, 史晓燕, 等. 沼气净化技术现状[J]. 桂林电子工业学院学报, 2007, 25(4): 23-27.

[16] 赵庆良, 刘雨. 废水处理与资源化新工艺 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. 68-82.

[17] DIAZ I, PEREZ S I, FENRERO 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.

[18] DIAZ I, LOPES A C, PEREZ S I, *et al.* Performance evaluation of air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(20): 7724-7730.

[19] WELLINGER A, LINDBERG A. http://www.biogasmax.eu/media/biogas_upgrading_and_utilisation__018031200_1011_24042007.pdf[EB/OL], 2012-05-20.

[20] KOBAYASHI T, LI Y Y. Performance and characterization of a newly developed self-agitated anaerobic reactor with biological desulfurization [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5580-5588.

[21] POLANCO M F, DIAZ I, PEREZ S I, *et al.* Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: pilot plant experience [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60(12): 3045-3050.

[22] 陈子爱, 邓良伟, 陈会娟, 等. 废水脱氮与沼气脱硫耦联菌株的驯化与分离[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1099-1103.

[23] 贺莉, 陈子爱, 王超, 等. 同步脱氮脱硫技术的研究进展[J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 55-58.

[24] DENG L W, CHEN H J, CHEN Z A, *et al.* Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5600-5608.

[25] BASPINAR A B, TURKER M, HOCALAR A, *et al.* Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal [J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(4): 916-922.

[26] TURKER M, DAGASAN L, ARSLAN A, *et al.* Sulfide removal from industrial wastewaters by lithotrophic denitrification using nitrate as an electron acceptor [J]. *Water Science and Technology*, 2010, 62(10): 2286-2293.

[27] 陈子爱, 邓良伟, 贺莉, 等. 硫氮比对废水脱氮与沼气脱硫耦联功能菌的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1394-1401.