沼气生物脱硫技术研究

王钢，王欣，高德玉，刘伟，赫大新，陈薇

(黑龙江省科学院科技孵化中心)

摘要：本文阐述了利用光能自养型微生物和化能自养型微生物去除沼气中硫化氢的基本原理，并对其优缺点进行了讨论。

1概述

沼气作
为一种新兴能源其
应用越来越广泛，在我国环保标准中
严格规定，利用沼气能源时，沼气气体中H_2S含量不得超过20mg · m^{-3}
。无论在工业或民用气体中，都必须尽可能的除去H_2S[1-3]。

沼气从厌氧发酵装置产出时，特别是
在中温或高温发酵时，携带有大量的H_2
S。由于沼气中还有大量的水蒸汽存在，水与沼气中的H2S共同作用，加速了金属管道、阀门和流量计的腐蚀和堵塞
。另外，H_2S燃烧后生成的SO_2
，与燃烧产物中的水蒸气结合成亚硫酸，使设备的金属表面产生腐蚀，并且还会造成对大气环境的污染，影响人体健康[4-6]。因此，在使用沼气之前，必须脱除其中的H_2S。

以往沼气脱硫是采用化学法，它可以分为碱吸收、化学吸附、化学氧化以及高温热氧化等几种方法。化学法脱硫运行费用很高，主要原因是在运行过程中需要大量的化学药剂和较高的能耗，而且还会产生新的含硫化合物，如果得不到很好处置会产生新的环境污染。

生物脱硫是替代化学脱硫的一种新技术，它能够在很多方面克服化学脱硫的不足。在生物脱硫过程中，涉及两大类微生物，即光能自养型微生物和化能自养型微生物[7]。本文综述了这两大类微生物去除沼气中H_2S的基本原理。

2光能自养型微生物脱硫原理

$_2$合成新的细胞物质，同时将S^{2-}
转化为单质硫并释放在细胞外部，这些特点使绿色硫细菌非常适合生物脱硫过程，其脱硫反应过程如下：

$$2nH_2S + nCO_2 \xrightarrow{\text{光能}} 2nS + n(CH_2O) + nH_2O$$

值得注意的是，在一定条件下绿色硫细菌会将单质硫进一步氧化为SO_4^{2-}，反应过程如下：

$$nH_2S + 2nCO_2 + 2nH_2O \xrightarrow{\text{光能}} nSO_4^{2-} + 2nH^+ + 2n(CH_2O)$$

因此，脱硫效果与光照
强度之间存在的关系是光照不足影响脱硫效果，光
照过剩导致SO_4^{2-}
的生成，只有在光照适宜的条件下，硫
化物才能完全的转化为单质硫而无SO_4^{2-}产生，所以，在采用绿色硫细菌脱硫过程中必须严格控制反应条件[8]。

3化能自养型微生物脱硫原理

化能自养型微生物以CO $_2$为碳源，同时在氧化S^{2-}的过程中获得能量。在有机碳源存在的情况下，部分种类的自养微生物可以利用有机体碳源进行异养代谢。化能自养型微生物将S^{2-}转化为单质硫，既可以在有氧的条件下进行，也可以在无氧的条件下进行。在有氧的情况下氧作为电子受体，而在无氧的情况下可以利用硝化物作为电子受体[9, 10]。很多化能自养型微生物都能以单质硫、H_2S、硫代硫酸盐以及有机硫化物为电子供体，其中具有代表性的微生物是氧化亚铁硫杆菌、脱氮硫杆菌、排硫硫杆菌、氧化硫硫杆菌。化能自养型微生物将S^{2-}转化为单质硫的过程如下：

$$H_2S + CO_2 + \text{营养物质} + O_2 \xrightarrow{\text{化能自养微生物}} \text{生物能} + S \text{ 或 } SO_4^{2-} + H_2O$$

当氧为生化反应的限速因素时，单质硫为主要产物;当S^{2-}为生化反应的限速因素时，主要产物是SO_4^{2-}而不是单质硫。

3.1谢尔-帕克生物脱硫技术工艺原理

谢尔-帕克(Shell-Paques)脱硫技术工艺原理其反应的基本原理[1]是将含H_2S的沼气和含有化能自养型微生物的苏打水溶液进行接触，H_2S被碱性溶剂吸收后，经微生物催化生成元素硫或硫酸盐。生物反应器内主要下列反应如下：

A、吸收阶段：

$$H_2S + OH^- \longrightarrow HS^- + H_2O$$

$$H_2S + CO_3^{2-} \longrightarrow HS^- + HCO_3^-$$

B、氧化阶段：

$$HS^- + 1/2\,O_2 \xrightarrow{\text{脱氮硫杆菌}} S + OH^-$$

$$HS^- + 2\,O_2 + OH^- \xrightarrow{\text{脱氮硫杆菌}} SO_4^{2-} + H^+$$

目前，谢尔-帕克工艺是全球比较成熟的脱硫技术之一，它具有以下优点：

(1)安全：整个生物脱硫系统是封闭运行的，而且沼气中的H_2S被完全吸收，在吸收器的下游没有游离的H_2S，不会有中毒和伤亡事件，无环境污染。

(2)节省：该技术所要的投资少，其主要设备和仪器数量少。运行成本低，生产所需的操作人员少，减少人力成本;不需要化学催化剂，生物催化剂不会失活，它自动再生，无须更换，运行中所需化学药品少，节约生产成本;该工艺的操作成本、维护费用均很低。

(3)高效：运用该技术保证脱硫后的天然气中H_2S含量小于4ppmv；而且操作弹性大，适应H_2S浓度范围50ppmv～100vol.%，压力范围1～100barg，具有很高的灵活性，能适应H_2S高峰负荷。

该技术的工艺流程简单，控制系统和监测系统很少，没有复杂的控制回路，操作维护简单方便。适用于对含H_2S浓度高的小型气田，更经济，效益更好;而且运用该技术的装置性能稳定，工艺可靠，经济效益好。

3.2铁盐吸收生物脱硫技术工艺原理

铁盐吸收生物脱硫的基本原理[12]是在吸收阶段H_2S被Fe^{3+}氧化成单质硫，而后在酸性条件下(pH=1.2～1.8)借助氧化亚铁硫杆菌的代谢，将Fe^{2+}转化Fe^{3+}，并循环到吸收阶段重复利用，有关反应如下：

A、吸收阶段：

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow S + 2FeSO_4 + H_2SO_4$$

B、氧化阶段：

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2 \xrightarrow{\text{氧化亚铁硫杆菌}} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

具有相当高的氧化还原电位，能够将H_2S转化为单质硫，又不能将单质硫进一步氧化为硫酸盐。所生成的单质硫通过分离后回收，而后的Fe^{2+}又通过氧化亚铁硫杆菌代谢为Fe^{3+}，并循环使用。因此，大多数研究人员认为此方法能耗低、投资少、废物排放少，更适合沼气脱硫的过程。

4讨论

(1)在光能自养型微生物技术去除沼气中的H_2S方面，绿色硫细菌是一种较为理想的微生物，因为它能利用无机碳源，同时这种微生物的脱硫效率高，并且代谢产物单质硫释放在细胞外部，比较容易分离。

但是，光和细菌在转化过程中需要大量的辐射能，由于反应体系中生成硫的微颗粒后，透光率将大大降低，从而影响脱硫效率，所以在经济条件上难以实现。如果能够在降低光源的能耗和提高光源的效率方面取得突破，该方法的应用具有广阔的市场应用前景。

(2)在严格控制供氧的条件下，利用化能自养型微生物去除沼气中的H_2S具有很广阔的市场应用前景，尤其是两阶段脱硫工艺[13, 14]已经有了工程应用的先例(谢尔-帕克工艺)。该工艺具有不影响沼气的回收利用，不产生新的环境污染等特点。另外，以铁盐吸收脱出H_2S，然后用生物氧化再生铁盐吸收液，使铁盐再生的方法近年来成为新的研究热点。

(3)生物脱硫技术必须具备几个条件：第一，具有可靠的效率;第二，所需的营养物质少;第三，生物量中的单质硫容易分离出来。

5结语

生物脱硫法与传统的物理、化学脱硫法相比，后者能耗高、处理费用昂贵，促使人们寻找低能耗、高效率、经济而先进的处理方法，生物脱硫技术则为这一领域的研究和应用开辟了新的方向[15, 16]。

尽管生物脱硫技术具有诱人的工业应用前景，但技术总体上还是处于研究开发阶段，目前仍然面临许多挑战，为该技术的迅速发展设置了屏障。研究人员一方面要寻求具有脱硫作用的菌种，研究它的脱硫效果，另一方面要利用生物技术和基
因工程的相关知识来提高它的活性、稳定性和选择性，以求达到更好的脱硫效果，实现沼气去除H_2S技术的新突破。

参考文献

[1]王钢，王欣，刘伟，等.沼气脱硫技术研究[J]. 化学工程师，2008，1：32-33.

[2]David A. K ost，Jerry M，Bigham. Chemical and Physical Properties of Dry Flue Gas Desulfurization Products[J].J.Environ. Qual.，2005，34：676-686.

[3]CECILIA M. SANTEG OEDS，LARS RIIS DAMG AARD，GIJS HESSELINK. Distribution of Sulfate-Reducing and Methanogenic Bacteria in Anaerobic Aggregates Determined by Microsensor and Molecular Analyses[J].Applied and Environmental Microbiology，1999，10：4618-4629.

[4]林聪，王久臣，周长吉.沼气技术理论与工程[M]. 北京：化学工业出版社，2007：193-200.

[5]曾友为.农村沼气脱硫剂使用中的热现象分析[J].中国沼气，2002，4：41-43.

[6]Nishimura S，M Y oda. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber[J]. Water Sicence and Technology，1997，36(6-7)：349-356.

[7]胡明成，龙腾锐.沼气生物脱硫新技术[J]. 中国沼气，2006，2：15-19.

[8]Cork D，J Mather A Maka，A Srnak. Control of oxidative sulfur metabolismof Chlorobium limicolsforma thiosulfatophilum[J].Applied Environmental Microbiology，1985，49：269-272.

[9]Prescott M L，P J Harley，A D K lein. Microbiology[M].New Y ork：McGraw-Hill Companies，2003.

[10]隋静.番禺 200kW 磷酸燃料电池工作原理及运行[D]. 华南师范大学，2005：23-27.

[11]郑彦彬，王威.生物脱硫技术在煤化工领域应用的可能性[J]. 煤化工，2006，2：54-56.

[12]Mesa M，D Cantero. Biological iron oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans[J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly，2002，16(2)：69-73.

[13]Sercu B，D N ú ez，V H Langenhove，G Aroca，W Verstraete. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide[J]. Biotechnology and Bioengineering，2005，90(2)：259-269.

[14]J. Rajesh Banu，S. Kaliappan，Ick-Tae Yeam. Two-Stage Anaerobic Treatment of Dairy Wastewater Using HUASB with PUF and PVC Carrier[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering，2007，12：257-264.

[15]高英姿，李全胜，艾滨，张勇.绿色沼气工程发展与脱硫技术分析[J]. 黑龙江电力，2002，3：237-238.

[16]韩金玉，吴懿琳，李毅.生物脱硫技术的应用研究进展[J]. 化工进展，2003，10：1072-1074.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/91207.html