

文章编号: 1674- 6139(2010) 04- 0125- 05

沼气净化脱硫工艺的研究进展

陈沛全¹, 曾彩明¹, 李娴¹, 王德汉²

(1. 东莞市环境科学研究所, 广东 东莞 523009; 2 华南农业大学 环境科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要: 脱硫是沼气高效利用的重要环节。本文对传统的湿法和干法沼气脱硫主要技术方法和特点进行了综述, 重点介绍了国内外间接脱硫和生物脱硫的最新研究进展, 并结合我国沼气应用现状, 提出了我国沼气净化脱硫的发展方向。

关键词: 沼气; 硫化氢; 间接脱硫; 生物脱硫

中图分类号: X703. 1

文献标识码: A

Research Progress in the Desulfurization Technologies for Biogas Purification

Chen Peiquan¹, Zeng Cairning¹, Li Xian¹, Wang Dehan²

(1. Institute of Environment Science Research Dongguan 523009, China)

2 Department of Environment Science and Engineering South China Agricultural University Guangzhou 510640, China)

Abstract The desulfurization technology is an important part for efficient utilization of biogas. In this paper, the traditional wet and dry desulfurization technology for biogas was reviewed, and the new research progress of indirect desulfurization and biological desulfurization at home and abroad was emphasized on. According to situation of biogas application in China, the development direction of desulfurization for Biogas Purification was also proposed.

Key words biogas; hydrogen sulfide; indirect desulfurization; biological desulfurization

近年来, 随着垃圾填埋场建设的推进, 国内外有机废弃物、高浓度有机废水厌氧消化技术的迅速发展, 由此产生的清洁生物质能(沼气)开发利用也随之快速发展^[1-2], 其中沼气发电利用是一种主流趋势。沼气是一种混合气体, 主要含 CH₄ 和 CO₂, 但还有少量的水汽、H₂S 和 NH₃, 痕量的 H₂、N₂、O₂、CO 和卤化烃等杂质, 这些杂质影响了沼气的回收利用^[3]。存在于沼气中的 H₂S 是一种可燃性无色气体, 常温下为无色有臭鸡蛋气味的气体, 有毒, 密度比空气大, 能溶于水(1: 2.6), 其水溶液叫氢硫酸, 具有腐蚀性。尽管 H₂S 含量因为发酵原料的不同有所变化^[4], 但在沼气利用前必须予以去除, 以免腐蚀压缩机、气体储存罐和发动机, 以免燃烧后硫化氢生成二氧化硫, 造成环境污染及影响人的身体健康^[5]。因此, 为实现沼气的环保、高值、高效利用, 沼气脱硫工艺研究开发显得尤为迫切和重要。

1 沼气脱硫技术概述

沼气脱硫技术是借鉴城市煤气、锅炉烟气和其它化工原料的气体脱硫技术发展而来。但沼气自身具有特殊性, 一方面沼气中含有大量的甲烷, 具有一定的危险性, 另一方面沼气中还有水汽以及酸碱气体(CO₂ 和 NH₃), 这些杂质对脱硫效果的影响较大。因此, 对沼气的净化脱硫技术的要求更高, 照搬其他气体的脱硫工艺是不可取的。

沼气脱硫按其性质分, 一般可分为直接脱硫和间接脱硫两大类。前者是将沼气中的硫化氢直接去除, 又可分为湿法、干法和生物法。湿法和干法属于传统的化学方法, 是目前沼气脱硫的主要手段, 但存在污染大、成本高、效率低等问题; 生物脱硫是利用微生物的代谢作用将沼气中的硫化氢转化为单质硫或硫酸盐, 可实现环保和低成本脱硫。沼气间接脱硫是近年发展起来的一种脱硫新途径, 是通过物料的调节、过程控制等方式减少或抑制硫化氢的产生, 从而达到源头脱硫的目的。

收稿日期: 2009- 08- 10

作者简介: 陈沛全(1978-), 男, 广东省东莞市人, 博士, 主要研究方向为生物质能开发与利用。

通讯联系人: 曾彩明

一般地,粪便类、生物质废物和餐厨垃圾等物料发酵产生的沼气中 H_2S 含量(体积计)在 2 000 ppm ~ 6 000 ppm^[6]。 H_2S 杂质的存在,制约着沼气产业化利用。在我国农村,大量的小型沼气池所产的沼气主要是用于做饭和照明,没有发挥出更大的经济效益。而在欧洲和北美,规模化生产的沼气通过净化并入天然气网、用于沼气燃料电池发电、热电联产或用作汽车燃料,能产生更大的经济效益。由于国情原因,我国厌氧消化产沼气技术和后续的应用工程工艺技术都比较落后,导致了我国在沼气利用上停留在一种低效率生产,低经济价值利用的阶段^[7]。随着我国对环保事业的重视,国内垃圾填埋场和大型沼气工程建设逐步推进,2000 年农业沼气 853 座,池容 22 万 m^3 ,年处理粪便 1 500 万 t 年产沼气 0.5 亿 m^3 ;2001 年工业沼气 600 多座,池容 150 万 m^3 ,年处理废水 1.5 亿 m^3 ,年产沼气 10.0 亿 m^3 ;因此,沼气的产业化利用将成为必然,沼气净化处理成为今后研究的热点,引起国内许多研究人员的共同关注。

2 沼气脱硫方法

2.1 湿法脱硫

湿法脱硫是利用特定的溶剂与气体逆流接触而脱除其中的硫化氢,溶剂通过再生后重新进行吸收。根据吸收机理的不同,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。湿法脱硫流程复杂,投资大,适合于气体处理量大和硫化氢含量高的场合。近年来,研究人员也开发了许多改进工艺,一些工艺也显示出具有较大的市场竞争力^[8-9]。

北京工业大学的李坚等人^[10]采用 PDS(钛菁钴磺酸盐系化合物的混合物)法应用于某污水处理厂消化沼气脱硫的研究与试验,证明了该方法的有效性及其可行性,脱硫效率高达 90% 以上,平均脱硫效率为 93%。脱硫后消化沼气中 H_2S 的浓度均远远低于发动机对燃气中要求的 H_2S 的浓度标准。目前, PDS 法虽然解决了氰化氢中毒问题^[11],但由于所用催化剂 PDS 需要合成,脱硫成本相应要高,限制了 PDS 法脱硫技术的推广应用。

目前,湿法脱硫技术已经有 100 多年的历史^[12],比较而言,较有发展前途的脱硫工艺将是铁基工艺,该工艺脱硫效率高,硫容量大,成本低。胡明成等人^[13]采用三氯化铁吸收-电化学再生方法,实验室研究表明,在吸收时间为 2 分钟,温度为 15 摄氏度的情况下,对于硫化氢的吸收效率可以达到 83% ~ 92%,且不受二氧化碳和氨的影响。再生阶

段在经过特殊配置的电解电化学反应器内部完成,具有再生速度快,不生成对环境产生不良影响副产品的特点。因为铁盐价格便宜,另外还可以利用钢渣中的铁作为吸收剂的补充。所以在硫的混凝、重力分离过程中吸收剂的流失几乎不影响整个工艺的运行成本。此外,整个工艺的各个环节容易控制。可预见,三氯化铁吸收-电化学再生法脱硫的市场前景广阔。

2.2 干法脱硫

干法脱硫常用于低含硫气体的处理。一定程度上,该法比较适用于硫化氢含量较低的沼气净化,常用方法有^[14]:膜分离法、分子筛法、变压吸附(PSA)法、不可再生的固定床吸附法和低温分离法。

当前,农村沼气系统采用的脱硫剂多为颗粒状的氧化铁脱硫剂。当沼气流经脱硫器时,脱硫剂中的三氧化二铁与沼气中的硫化氢发生反应,生成三硫化二铁,从而去除了硫化氢。当脱硫剂脱除硫化氢的功能失效后,让其与空气接触,可恢复脱硫剂脱除硫化氢的功能,具再生性的特点^[15]。此法具有设备少,投资低,操作简单,净化度高等特点。到目前为止,国内外仍有许多厂家采用这种方法,近年来,随着氧化铁脱硫剂的改进,其使用范围也在扩大^[16]。

最近,江苏省油气储运技术重点实验室的研究人员^[17]利用聚酰亚胺致密气体膜进行沼气脱硫,研究进气流量、膜两侧压差、进气温度和渗透侧压力等对脱硫效果和传质通量的影响,分析温度对分离效果的影响趋势。结果表明,含 H_2S 为 $301 mg \cdot m^{-3}$ 的沼气,可将硫含量降至 $9 mg \cdot m^{-3}$ 以下,完全符合国家管输标准($< 20 mg \cdot m^{-3}$),聚酰亚胺致密气体膜通过改变工艺条件可有效脱除 H_2S 酸气。此研究实现了膜法分离技术的创新,并成功应用于沼气的净化处理,为膜法脱硫进一步产业化应用奠定了基础。

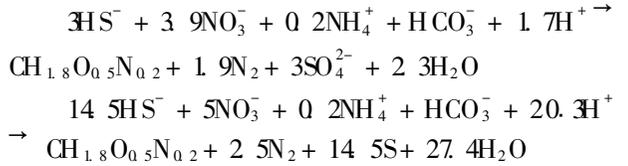
2.3 间接脱硫

沼气的间接脱硫是近年发展起来的一种脱硫新途径,是通过某些方法,减少或抑制硫化氢的产生,从而达到脱硫的目的,但这种方法目前还处在探索过程中^[18]。间接脱硫可以是化学和生物的方式脱硫,据国内文献报道^[7],直接往消化污泥中加入氯化铁,氯化铁会和 H_2S 反应而形成硫化铁盐颗粒。这种方法可以使 H_2S 的产生量大为减少,但不能减少到天然气或汽车燃料所要求的水平,需要再进一步处理。这种去除工艺的投资成本较少,只需要一个盛氯化铁溶液的罐子和一个定量泵,主要成本是氯化铁产生的。

近年来,由于厌氧消化物料往往含有大量的有机氮和有机硫,通过脱硫脱硝机理的互补,在厌氧反应器内实现同步脱硫脱硝,实现沼气的间接脱硫,此法具有较大的发展潜力,将成为沼气脱硫的主要研究方向^[19-20]。在国内,农业部沼气科学研究所研究人员^[21-22]通过设计不同的反应条件,采用鼓泡反应器研究了猪场废水脱氮与沼气脱硫耦联反应器的启动,研究表明,不接种污泥反应器、接种厌氧污泥反应器和接种好氧污泥反应器的硫化氢去除率分别稳定在 82%、78% 和 86% 左右。接种好氧污泥的反应器硫化氢去除率最高可达 92.3%。运行稳定后,废水脱氮与沼气脱硫得到了很好耦联,并对耦联菌株进行了驯化和分离研究,此工艺实现了在一个反应器中同时废水脱氮与沼气脱硫,但脱氮脱硫耦联的生物代谢机理还有待进一步研究。

在国外,荷兰 Visser 等^[23]采用先进的分离技术(浮动过滤技术)成功分离筛选了一株自养型硫杆菌

(命名为 *Thiobacillus* sp W 5), 经过反复验证,该菌株可以实现硫化物到单质硫的转化。西班牙 Kleerebezen 等^[24]研究了鱼肉加工废水脱氮脱硫产沼气工艺(流程见图 1),研究人员在对沼气 H₂S 含量与废水氮含量进行定量分析的前提下,研究同步脱硫反硝化的电子供受平衡关系,得出了反应方程式:



由此表明,脱氮脱硫同步进行已具备理论基础,硫化物的转化产物存在着单质硫。实际上,随着生物化学反应的持续,造成反应器中单质硫的大量累积,改变了系统氧化还原电位,反而影响脱氮脱硫效果。因此,对硫化氢的转化产物调控、反应的动力学机理和氮硫杆菌同步脱硫反硝化技术的关键因素等方面还有待进一步的研究。

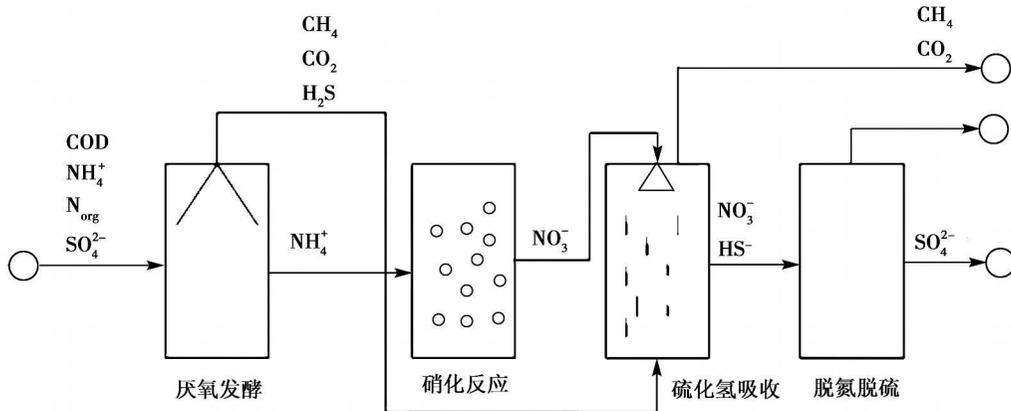


图 1 脱氮脱硫产沼气工艺流程图

2.4 生物脱硫

生物脱硫(直接生物脱硫)是利用微生物的代谢作用,通过“硫化氢溶解——微生物吸收——微生物分解转化”三个阶段^[25],实现沼气中的硫化物转化为单质硫或硫酸盐,最终达到去除 H₂S 的目的。直接生物脱硫与文中 2.3 介绍的间接生物脱硫不同,直接生物脱硫不是反应器内部进行脱硫,而是设立独立脱硫单元,对产生的沼气进行后续生物净化处理,此工艺以其设备简单、操作性强、过程控制容易、能耗低、产生二次污染少^[26-27],尤其适合处理低浓度气态污染物的特点而受到人们的关注,该方法将会随着沼气工程的发展而得到更广泛的应用^[28-29]。

目前,有关脱硫微生物菌群的研究报道较多,脱硫细菌大体上分为光能自养型和化能自养型两大类。

光能自养型以绿色硫细菌(GSB)最具有代表性^[30],GSB 能利用无机碳源(如 CO₂),脱硫效率高,并且代谢产物单质硫释放在细胞外部,容易分离。Maka 等人^[31]研究了不同光量和光源强度对 GSB 脱硫效果的影响,结果表明,低辐照(负荷率为 32 mg · S²⁻ · h⁻¹ · L⁻¹)条件下,硫化物不完全氧化并积累在反应器中;高辐照(负荷率为 64 mg · S²⁻ · h⁻¹ · L⁻¹)条件下,硫化物氧化完全,其中 50% 以上是转化为硫酸盐(SO₄²⁻)。辐照负荷介于两者之间,硫化物全部转化,反应产物不存在硫酸盐(SO₄²⁻),单质硫(S⁰)和硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)是唯一的反应产物。在光源强度实验中,用白光(380 nm ~ 900 nm)辐照,60% 的硫化氢成为 S⁰,40% 硫化氢成为 S₂O₃²⁻;用红外光(700 nm ~ 900 nm)辐照,产物为 S⁰和 S₂O₃²⁻,其质量比为 97:3 说明红外光作为光源

在 GSB 脱硫应用中优势明显。但是应当考虑到, 无论何种光源, 光和细菌在转化过程中都需要大量的辐射能, 由于反应体系中生成硫的微粒后, 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。

化能自养型具有代表性的菌种是氧化亚铁硫杆菌、脱氮硫杆菌、排硫硫杆菌和氧化硫硫杆菌。其中, 因脱氮硫杆菌具有较好的选择性, 能适应不同的环境, 其应用最为广泛。化能型脱硫工艺开发的较为成熟, 目前主要有生物洗涤器、生物滤池和生物滴滤池三种工艺, 目前, 在 H_2S 气体的生物净化工艺中, 操作简便的生物滴滤池工艺^[5] (见图 2) 的应用居多, 对于负荷较高及污染物降解后会生成酸性物质的沼气, 则选择生物滴滤池更为理想。加拿大 Soreanu 等^[32] 采用厌氧污泥接种脱硫微生物, 以聚丙烯球为生物滴滤池的填料, 亚硫酸钠作为氧清除剂添加在营养液中, 保证厌氧条件下, 硝酸盐作为电子受体, 实验室研究表明, 进气 H_2S 浓度为 500 ppm, 气体流量为 $0.05 m^3 \cdot h^{-1}$ 的运行条件下, 硫化氢去除率超过 85%, 特别令人感兴趣的是, 硝酸盐溶液作为唯一的氮养来源的情况下, 发现反应器中少量氧气会抑制生物活动过程。客观地说, 生物滴滤池脱硫的影响因素较多, 许多问题还需要进一步的探索, 比如对沼气脱硫微生物菌群的筛选和驯化、微生物反应动力学、填料的选取等方面还有待研究。

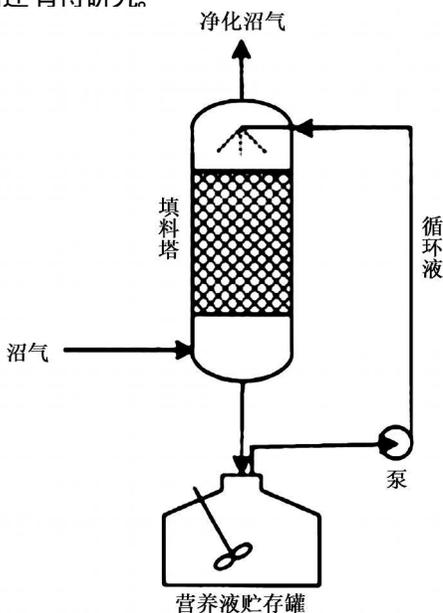


图 2 生物滴滤池示意图

3 结论和展望

随着世界石油化工能源的日益枯竭, 沼气作为可再生能源和生物质能源的重要组成部分, 其应用越来越广泛。然而, 在沼气利用过程中, 因为沼气中含有害成分 H_2S 造成了设备的腐蚀和利用效率的降低, 并且会造成大气环境的污染。因此, 沼气无论工业还是民用过程中, 都必须进行净化预处理。

以往沼气脱硫采用传统的化学法 (干法和湿法), 化学法脱硫工艺因所需化学试剂多, 能耗高, 易产生新的污染物, 其发展和运用受到限制。比较而言, 生物脱硫和间接脱硫具有低能耗、无二次污染的优点, 从而克服了传统工艺的缺点, 使其具有较大的发展空间, 但这两种方法目前仍处于实验室研究阶段, 在工业化应用方面鲜有报道。就我国而言, 沼气科研及其应用虽然有了一定的基础, 但是与发达国家相比, 无论是在沼气基础研究, 还是工程工艺、装备, 以及标准化、产业化等方面都存在一定差距。因此, 在解决沼气脱硫问题方面, 我国应坚持以重点开发新技术新工艺为主, 以改良传统脱硫工艺为辅的原则。结合我国实际, 加强沼气生物脱硫技术 (包括脱硫菌的分离和驯化; 脱硫菌活性、稳定性和抗逆性的提高等方面) 的基础研究, 继续加大对沼气脱硫工程方面的研发力度, 加强与国内外同行专家的交流及合作, 积极引进和消化国外先进的工艺及设备, 研发一批低成本、低运行费, 安全可靠、自动化水平高的, 具有自主知识产权的沼气脱硫工艺及成套设备。

参考文献:

- [1] JM ata- Alvarez SM ace P L kbr- es Anaerobic digestion of organic solid wastes An overview of research achievements and perspectives [J]. B ioresource Technology, 2000, 74: 3 - 16
- [2] Lastella G., C. Testa G. Cornacchia M. Notomicola et al Anaerobic digestion of semi- solid organic waste: Biogas production and its purification [J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43: 63- 75
- [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(1): 55.
- [4] Boyd R. Internalising environmental benefits of anaerobic digestion of pig slurry in Norfolk Student research paper University of East Anglia [M]. Norwich, Norfolk UK, 2000
- [5] Syed M A., Henshaw P. F. Effect of tube size on performance of a fixed- film tubular bio reactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur [J]. Water Research, 2003, 37: 1932- 1938

- [6] D. Schieder, P. Quicker, R. Schneider, et al. Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation [J]. *Water Science and Technology*, 2003, 48(4): 209– 212.
- [7] 宋灿辉, 肖波, 史晓燕. 沼气净化技术现状 [J]. *中国沼气*, 2007, 25(4): 23– 27.
- [8] 黄新, 朱道平. 硫化氢脱除方法述评 [J]. *化学工业与工程技术*, 2004, 10(5): 47– 49.
- [9] Zhang Jiazhong, Ning Ping, Hao Jin, et al. Study on liquid phase catalytic oxidation process of low concentration H_2S . The 2nd Seminar of JSPS – MOE Core University Program on Urban Environment [M]. Kyoto, Japan, January, 2002, 273– 278.
- [10] 李坚, 张书景, 金毓墨, 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.
- [11] 毛小青, 刘继红, 杨树卿. PDS 脱硫技术 – 液相催化氧化法脱硫的最新发展 [J]. *石油与天然气化工*, 1993(2): 34– 36.
- [12] Jackson Y. An Advanced Method of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas [J]. *Sci Industr Res*, 1998, 16: 98– 103.
- [13] 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): 17– 20.
- [14] Gabriel D., Deshusses A. M. Retrofitting existing chemical scrubbers to bio-trickling filters for H_2S emission control [J]. In *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 2003, 100(11): 6308– 6312.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 官霖晖, 赵会军, 赵书华, 等. 农村地区沼气净化脱硫的试验研究 [J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(16): 6927– 6928.
- [18] 张榕林, 贾平丽. 沼气脱硫运行中几个问题的探讨 [J]. *中国沼气*, 1993, 11(2): 28– 31.
- [19] Kim I. S., Son J. H. Impact of COD/N/S ratio on denitrification by the mixed cultures of sulfate reducing bacteria and sulfur denitrifying bacteria [J]. *Wat Sci Tech*, 2000, 42(3– 4): 69– 76.
- [20] Oh S. E., Kim K. S., Choi H. C. et al. Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria [J]. *Wat Sci Tech*, 2000, 42(3– 4): 59– 68.
- [21] 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和分离 [J]. *环境科学*, 2008, 29(4): 1099– 1103.
- [22] 陈会娟, 邓良伟, 陈子爱. 猪场废水脱氮与沼气脱硫耦联反应器的启动 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1542– 1548.
- [23] Jan M. Visser, Guus C. Steffes, Lesley A. Robertson, et al. *Thiobacillus* sp. W5: the dominant autotrophic oxidizing sulfide to sulfur in a reactor for aerobic treatment of sulfidic wastes [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1997, 72: 127– 134.
- [24] R. Kleerebezem, R. Mendez. Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(10): 349– 356.
- [25] Sosuke Nishimura, M. Otoyuki, Y. Oda. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber [J]. *Wat Sci*, 1997(36): 149– 356.
- [26] Oyarzun, P., E. Arancibia, C. Canales, et al. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioautotrophicus* [J]. *Process Biochemistry*, 2003, 39: 165– 170.
- [27] Sercu B., D. Nunez, V. H. Langenhove, et al. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage bio-trickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide [J]. *Bio-technology and Bioengineering*, 2005, 90(2): 259– 269.
- [28] Elias A., A. Barona, A. Aregui, et al. Evaluation of a packing material for the biodegradation of H_2S and product analysis [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37: 813– 820.
- [29] Kim H., J. Y. Kim, S. J. Chung, et al. Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H_2S and NH_3 [J]. *Air & Waste Management Association*, 2002, 52: 1389– 1398.
- [30] Henshaw, P. F., D. Medlar and J. McEwen. Selection of a support medium for a fixed-film green sulfur bacteria reactor [J]. *Water Research*, 1999, 33(14): 3107– 3110.
- [31] Maki A., D. Cork. Quantum efficiency requirements for an anaerobic photobioreactor [J]. *Journal of Industrial Microbiology*, 1990(5): 337– 354.
- [32] Soreanu G., M. Al-Jamal, M. Bhand. Biogas treatment using an anaerobic bio-system. In *Proceedings of the 3rd Canadian Organic Residuals and Biosolids Management Conference* [M]. 2005: 502– 513. Calgary, AB.