

试验研究

沼气湿法脱硫技术研究进展

张云飞¹, 范晶俊², 钱燕君², 李翔², 蓝俊斌², 封锐²

(1. 杭州创享环境技术有限公司, 浙江杭州 311200;

2. 龙游县环境监测站, 浙江衢州 324000)

摘要: 沼气湿法脱硫是重要的沼气脱硫工艺, 本文介绍了沼气湿法脱硫工艺的最新发展, 对新型湿法脱硫的机理和优点进行了阐述, 提出了结合电解电化学和生物学领域的湿法脱硫技术将成为未来发展的重点。

关键词: 沼气脱硫; 湿法脱硫; 电解电化学; 硫回收

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2014)01-0019-03

RESEARCH PROGRESS IN THE WET DESULFURIZATION TECHNOLOGIES FOR BIOGAS

ZHANG Yun-fei

(Hangzhou Chuangxiang Environmental Technology Co., LTD. Hangzhou 311200, China)

Abstract: Wet desulfurization technologies for biogas are important technologies. This article describes some latest developments of wet desulfurization technology, explained the mechanism and disadvantages of wet desulfurization technologies for biogas, Proposed the new developments in the area of electrochemistry and biology will be the focus of future development.

Keyword: biogas desulfurization; wet desulfurization; electrochemistry; sulphur recovery

随着工农业废弃物厌氧生物处理技术的广泛应用, 沼气作为一种可再生的生物质能源, 在石化能源日益匮乏、低碳理念深入人心的今天, 越来越受到人们的关注和重视。城市垃圾、污泥、餐厨、高浓度有机废水等有机废弃物在厌氧发酵生成沼气的同时, 也会产生有毒有害的硫化氢气体, 其含量因为发酵原料的不同有所变化, 一般生活类物料发酵产生的沼气中 H_2S 含量在 2 000~6 000ppm 间^[1]。硫化氢是剧毒的有害物质, 空气中含 0.1% 的硫化氢数秒内可使人致命^[2]; H_2S 可以和大部分金属反应, 对输气管、仪器仪表、燃烧设备有很强腐蚀作用, 其燃烧产物二氧化硫也是一种腐蚀性很强的气体, 同时进入大气能产生酸雨。为保证人体健康和保护大气环境, 延长管道设备等的使用寿命, 必须在沼气净化过程中尽早予以进行脱硫。

硫化氢的存在大大限制了沼气作为一种可再

生生物质能源的广泛使用, 沼气脱硫技术一直是很多国家环境保护以及能源科技工作者的研究对象, 处理方法主要分为干法脱硫、湿法脱硫和生物脱硫三大类, 其中湿法脱硫技术研究已有 100 多年的历史^[3]。相对于干法脱硫和生物脱硫, 湿法脱硫具有反应速度快、效果稳定、抗负荷变化大、启动方便等优点, 一直以来是科研人员研究的重点, 近年来随着电解电化学和生物学领域技术的进步, 该领域研究已经有了很大突破^[4]。

1 沼气湿法脱硫技术概述

湿法脱硫是利用特定的溶剂与气体逆流接触使硫化氢进入液相, 溶剂通过再生后可重新进行吸收。湿法脱硫主要分为吸收和再生两部分, 流程比较简单, 大多数工艺可以直接得到单质硫, 有资源回收的作用。湿法沼气脱硫投资较大, 适用于沼气产生量大、硫化氢浓度较高的大中型沼气工程。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^[4]。

根据吸收反应机理的不同,湿法沼气脱硫可分为物理吸收法、碱液吸收法和氧化还原法等。物理吸收法主要为高压水洗法,利用 H_2S 溶于水的性质进行分离,该方法易受到沼气中二氧化碳的影响,脱硫效率不高,一般用于沼气脱碳方面;碱液吸收法反应稳定,设备条件要求不高,由于再生较难一般适用于深度脱硫,不过随着科技的发展,目前已有科研单位结合生物脱硫技术,开发出碱液吸收再生法工艺,使碱液吸收法重新焕发了活力;氧化还原法具有反应速度快且有硫磺回收的特点,一直以来都是业界研究的热点和重点。根据以上分析,本文主要介绍碱液吸收法和氧化还原法沼气湿法脱硫技术。

2 沼气湿法脱硫技术

2.1 碱液吸收法

碱液吸收法主要利用酸碱中和反应吸收酸性气体 H_2S , 主要有碳酸钠吸收法、氨水吸收法两种,该类方法的主要优点是设备简单、经济。主要缺点是受二氧化碳的影响,一部分碳酸钠或氨水变成了重碳酸钠或碳酸铵而使吸收效率降低,一部分由酸碱反应而消耗掉,因而需要及时补充吸收液且不定期需要排出脱硫吸收液,从而增加运行成本,浪费了大量原辅材料也可能带来二次环境污染。

针对碱液吸收法吸收液难再生的缺陷,荷兰帕克公司结合生物脱硫法开发出一种碳酸钠吸收+生物再生的工艺——谢尔-帕克(Shell-Paques)脱硫技术。

谢尔-帕克(Shell-Paques)脱硫技术工艺原理如下:含 H_2S 的沼气进入气体洗涤塔里,与含硫细菌的苏打水溶液进行充分接触, H_2S 溶解在碱液中并随碱液进入生物反应器中。在生物反应器的

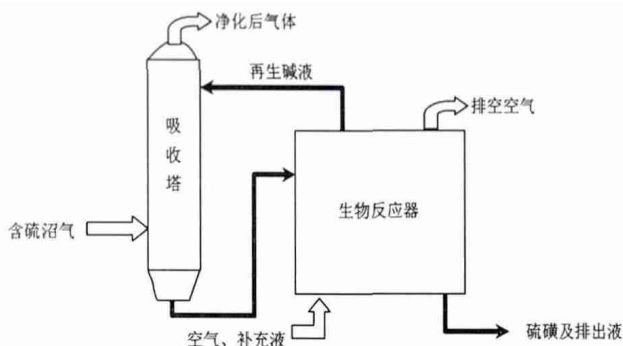


图1 谢尔-帕克(Shell-Paques)脱硫技术流程

充气环境下,硫化物被硫杆菌氧化成元素硫。硫磺以料浆的形式从生物反应器中析出,可通过进一步干燥成硫磺粉末,或经熔融生成商品硫磺,进行资源化利用。该工艺流程见图1所示:

目前谢尔-帕克工艺在全球范围已应用了约45个案例,该技术具有以下优点:工艺流程简单,占地面积少;在吸收塔中 H_2S 吸收效率高,工艺安全可靠;碱液内部循环,菌种自动再生,不会失活;能耗低,最少地使用化学溶剂,降低了操作成本;较少的操作人员,维修费用低;形成亲水性硫磺产品,不会在工艺设备中产生堵塞;操作弹性大安全。该工艺生物再生段对温度有一定要求,需要维持在 $30^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$ 范围内,另外生物反应器启动较难,从而增加了运行成本。

2.2 氧化还原法

氧化还原脱硫法是通过氧化剂将硫化物转化为单质硫的工艺,氧化还原法在工程领域的应用已经有100多年的历史,最初的工艺有 Burkheiser、Ferrox、Clund、以及 Manchester 等^[6]。由于以上方法氧化剂难以再生,不能循环使用,今天这些方法已经不具有竞争力^[4]。寻找合适的氧化剂作为吸收剂,并且在经过再生后能够循环使用,成为有关研究人员的研究目标。

2.2.1 萘醌氧化-空气再生法脱硫法

萘醌是由萘在五氧化二钒存在下催化氧化而成,具有足够高的氧化还原电位,溶于水,性质稳定,常温下不升华、不挥发,在作为氧化剂氧化硫化氢的过程中不受二氧化碳的影响^[3]。其工艺流程见图2所示。

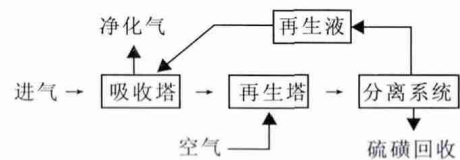
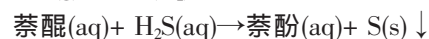
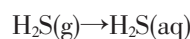


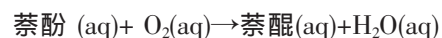
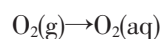
图2 萘醌氧化-空气再生法脱硫法工艺流程

反应原理为:

吸收过程:



再生过程:



该技术优点是抗干扰、脱硫效率高,对温度没

有什么要求, 常温下即可达到 99% 以上的净化效果, 在国外该技术已应用在化工厂和炼油厂尾气脱硫中, 但数量不多, 主要原因是项目建设成本较高, 另外脱硫分离会造成一定量的萘醌损失, 而萘醌价格高昂, 从而导致运行成本高。投资和运行成本的问题导致萘醌法脱硫并没有得到广泛应用。

2.2.2 HPA 氧化-空气再生法脱硫法

HPA 氧化-空气再生法吸收液为 $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 NaCl , Na_2CO_3 , 以及 NaNO_3 组成的混合物溶液, 该混合液呈弱碱性, 性质稳定, 起作用的成分为 $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 碳酸钠和氯化钠的作用是吸收效率和再生效率; 该吸收液具有特殊的电荷分布, 具有合适的氧化还原电位, 很容易将 H_2S 氧化为单质硫。经过絮凝、重力分离后得到硫污泥。脱硫后的吸收液采用空气接触氧化塔再生, 使得吸收液可以循环使用。

目前该工艺尚未得到实际应用, 其反应机理方面已经研究清楚, 推广中遇到难题为 $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 产量很少, 价格昂贵, 且同样存在吸收剂流失的问题, 需要不断补充吸收剂以保证系统的正常运行。合理解决吸收剂成本和流失问题后, 该技术才有望得到推广^[7]。

2.2.3 三氯化铁吸收-电化学再生脱硫法

Fe^{3+} 具有独特的化学性质, 不但具有足够高的氧化还原电位, 还具有很好的絮凝结晶性质, 另外 Fe^{3+} 溶液廉价易得, 所以利用三氯化铁作为吸收剂脱硫技术倍受研究人员的关注。随着近年来电解电化学技术的普及和应用, 直接采用电极板的电化学反应将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 实现吸收液的再生成为可能。三氯化铁吸收-电化学再生脱硫技术首先由日本学者发现并进行系统研究, 该技术原理如下:

吸收过程: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) \downarrow$

再生过程: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ (阴极反应)

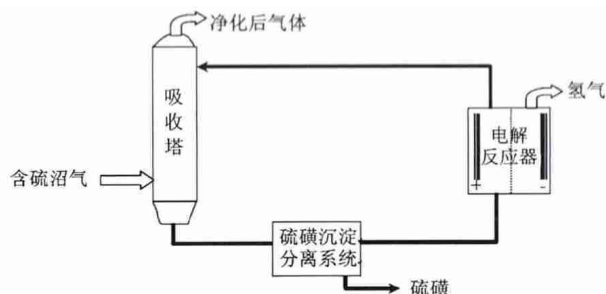


图 3 三氯化铁吸收-电化学再生脱硫法工艺流程

该技术工艺流程见图 3 所示。

日本科学家 Fuji 提出了 Fe^{3+} 盐强酸性脱硫剂为代表的硫化氢脱硫制氢工艺, 采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 作氧化吸收剂, 间接电解法由硫化氢制取氢气和硫磺, 在 65°C 、 18g FeCl_3 溶液中, 以 $200\text{ml}/\text{min}$ 的速度通入硫化氢 5 min, 硫磺的产率达 95%。然后用电解的方法将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 送回吸收反应器, 并在阴极回收了氢气^[8]。日本学者後藤正幸、野口裕司、水田进等提出三氯化铁氧化硫化氢并通过电氧化还原的可行性, 并进行深入研究, 提出采用石墨电极并通过特殊设计, 增大电流氧化效率, 成功实现 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 并提出通过监测处理过程 pH 值变化实现电氧化还原强度的自动控制, 对工艺反应各环节进行了深入的研究^[9]。

目前国内对电化学再生法沼气脱硫技术的相关研究甚少, 哈尔滨工业大学鄂利海教授及辽宁石油化工大学雒怀庆教授研究较为系统, 两位教授较早关注了石油化工及天然气中 H_2S 气体的净化, 研究了采用氧化吸收方法处理含硫化氢气体回收硫磺, 同时利用电解再生反应制取氢气的新型电解工艺, 确定在气液比为 1、吸收液温度为 70°C 、 Fe^{3+} 浓度为 $0.801\text{ mol}/\text{L}$ 和填料层高为 84cm 的情况下, 混合气体中的 H_2S 可由进气的 $3800\text{mg}/\text{m}^3$ 降低到出气的 $7.6\text{mg}/\text{m}^3$, 去除率接近 100%; 提出了采用陶瓷隔膜代替离子交换膜, 提高了隔膜的使用寿命; 提出了控制电解程度的一体式电解槽结构, 并通过实验研究了不同条件下阴极和阳极的电流效率, 并对实验结果进行了分析, 为工业化设计提供了一定的依据^[9]。

该技术是一种能源化和资源化高度耦合的技术, 将腐蚀设备、污染环境的 H_2S 转化为硫磺和氢气, 实现资源化和能源。全过程吸收液基本无损耗, 且补充来源广、成本低; 吸收液再生清洁、方便、快速, 除耗电外不消耗任何其他化工原料, 且电解电耗不高; 整个工艺的各个环节容易控制, 可在常温下进行。

3 总结和展望

随着世界石油化工能源的日益枯竭, 以及绿色低碳、可持续发展观念的日渐深入人心, 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。沼气脱硫是沼气资源化利用需

(下转第 29 页)

35(1): 288-292.

[11] 庞通, 刘建国, 林伟等. 藻类生物燃料乙醇制备的研究进展[J]. 渔业现代化, 2012, 39(5): 63-71.

[12] Michael A, Borowitzka. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, and fermenters [J]. Progress in Industrial Microbiology, 1999, 35: 313-321.

[13] Junqing Cai, Yiping Wang, Limin Zhou, et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(1): 21-27.

[14] S. Sharma, A.K. Ghoshal. Study of kinetics of co-pyrolysis of coal and waste LDPE blends under argon atmosphere[J]. Fuel, 2010, 89: 3943-3951.

[15] V. Kriz, O. Bicakova. Hydrogen from the two-stage pyrolysis of bituminous coal/waste plastics mixtures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(15): 9014-9022.

[16] M.-J. Lazaro, R. Moliner, I. Suelves, et al. Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal[J]. Fuel, 2001,80(2):179-194.

[17] M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves. Co-pyrolysis of a mineral waste oil/coal slurry in a continuous-mode fluidized bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002,65(2): 239-252.

[18] 王家胜, 张景宜, 李贵顺等. 高炉瓦斯泥自还原反应试验研究[J]. 河南冶金, 2011, 19(4): 9-11.

[19] 宋永辉, 折建梅, 兰新哲等. 微波场中低变质煤与油页岩的热解[J]. 煤炭转化, 2012,35(2):22-26.

[20] Miao Zhenyong, Wu Guoguang, Li Ping et al. Investigation into co-pyrolysis characteristics of oil shale and coal [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22: 245-249

[21] 何德民.煤、油页岩热解与共热解研究[D].大连:大连理工大学, 2006.

(上接第 21 页)

要突破的瓶颈, 随着国家绿色低碳战略的日渐形成, 之前不被人重视的沼气脱硫市场的面纱渐被掀起, 一个总规模 500 亿以上新行业即将进入快速发展期。

传统的沼气脱硫工艺已很难满足要求, 新兴的生脱硫技术主要为国外所掌握, 且受限于微生物的活性, 很难满足高负荷变化的厌氧工艺。为解决以上问题, 研究人员在传统的湿法脱硫技术基础上进行了创新和改良, 使湿法脱硫技术重新焕发了生机, 一些工艺已显示出广阔的市场应用前景, 尤其以三氯化铁吸收-电化学再生脱硫法和谢尔-帕克 (Shell-Paques) 脱硫技术最为先进和可靠, 可在充分保证净化效率的同时, 实现硫磺资源的回收。其中三氯化铁吸收-电化学再生脱硫法可将硫化氢转化为硫磺和氢气, 可同时实现其他工艺所不能实现的能源化和资源化。相信随着生产性试验的进一步深入, 沼气脱硫将不再成为难题。

参考文献

[1] Sosuke Nishimura, Motoyuki Yoda. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber [J]. War Sci, 1997(36): 149-356.

[2] Syed M A., Hemhaw P.F. Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur [J]. Water Research, 2003, 37: 1932-1938.

[3] Jackso Yu. An Advanced Method of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas [J]. Sci Industr Res, 1998, 16: 98-103.

[4] 胡明成, 龙腾瑞等. 沼气脱硫技术研究新进展 [J]. 中国沼气, 2005, 23(1): 17-20.

[5] 郑民纲. 我国湿式脱硫技术介绍 [J]. 煤气与热力, 1982, 2(2): 11-13.

[6] Jackso Yu. An Advanced Method of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas [J]. Sci Industr Res, 1998, (16c): 98-103.

[7] Rui Wang. Investigation of a New Liquid Redox Method for H₂S Removal and Sulfur Recovery with Heteropoly Compound [J]. Separation and Purification Technology, 2003, (31): 111-121.

[8] 水田进, 饭田博. 硫化水素 N 处理 H 与水素制造. Petrotech (日), 1990, 13(4): 299.

[9] Noguchi H., et al.. Method for Disposal of Hydrogen Sulfide with Sulfur Recovery [P]. JP 1996, 7(3): 36-42.

[10] 鄂利海, 周定, 等. 电化学间接氧化法处理 H₂S 气体的研究 [J]. 化工环保, 2001, 12(1): 6-11.