



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112569754 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 01

(21) 申请号 201910935848.6

C25B 3/26 (2021.01)

(22) 申请日 2019.09.29

C25B 3/03 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C25B 9/19 (2021.01)

申请公布号 CN 112569754 A

审查员 姚芳芳

(43) 申请公布日 2021.03.30

(73) 专利权人 中国科学技术大学苏州高等研究院

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区
仁爱路166号

(72) 发明人 李文卫 付贤钟 李杰 柳后起

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
专利代理师 董大媛

(51) Int. Cl.

B01D 53/32 (2006.01)

C25B 1/01 (2021.01)

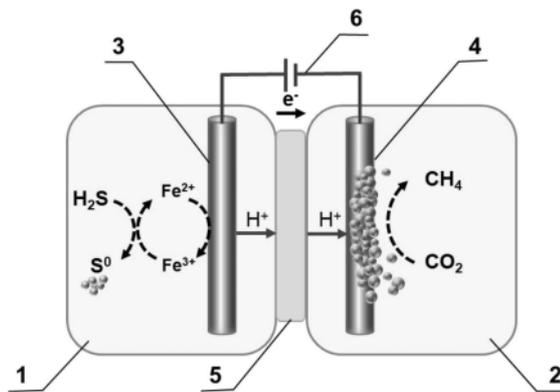
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种生物电化学反应装置及气体纯化方法

(57) 摘要

本发明属于生物电化学反应装置和硫资源回收技术领域,尤其涉及一种生物电化学反应装置及气体纯化方法。本发明通过在阳极室内加入具有氧化还原活性的媒介物质,利用阳极作为电子受体间接氧化硫离子生成可回收的单质硫颗粒;同时在直流电源提供外加电压条件下,利用富集有嗜氢型产甲烷菌的生物阴极将二氧化碳还原为甲烷,从而实现高浓度二氧化碳的去除和提高混合气中甲烷的含量。本发明使用电能作为驱动力,能够同步实现硫化氢的去除和单质硫回收以及二氧化碳还原产甲烷,适用于厌氧消化生物气、天然气和含硫化氢的工业废气的升级纯化处理。



1. 一种生物电化学反应装置,包括阳极室(1)、位于阳极室内的阳极(3)、阴极室(2)、位于阴极室内的阴极(4)、质子交换膜(5)以及直流电源(6),所述质子交换膜(5)设置在所述阳极室(1)与阴极室(2)之间;其特征在于,所述阳极室(1)内的阳极电解液为含氧化还原活性物质的酸性溶液;所述阴极(4)富集有嗜氢型产甲烷菌,所述阴极室(2)内的阴极电解液为供嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液;还包括用于连通所述阳极(3)和所述阴极(4)的外电路;

所述氧化还原活性物质为亚铁盐/铁盐媒介对,或者碘化物/碘单质媒介对;

利用所述生物电化学反应装置进行气体纯化的方法,包括以下步骤:

将混合气体输送至阳极室(1)中,进行硫化氢氧化,得到单质硫颗粒和剩余气体;

将所述剩余气体排出至阴极室(2),在外加电压条件下进行二氧化碳的还原,得到甲烷气体。

2. 根据权利要求1所述的生物电化学反应装置,其特征在于,所述阳极(3)和阴极(4)的电极材料独立为碳电极材料。

3. 根据权利要求1所述的生物电化学反应装置,其特征在于,所述阳极电解液中,氧化还原活性物质的浓度为0.05~0.5 mol/L,所述阳极电解液的pH值为1.0。

4. 根据权利要求1所述的生物电化学反应装置,其特征在于,所述供嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液的pH值为 8.0 ± 0.2 。

5. 根据权利要求1所述的生物电化学反应装置,其特征在于,所述阳极室(1)设有曝气孔和排气孔,所述曝气孔设置于所述阳极室(1)的外侧底部,所述排气孔设置于所述阳极室(1)的顶部。

6. 根据权利要求5所述的生物电化学反应装置,其特征在于,所述阴极室(2)设有曝气孔和排气孔,所述曝气孔设置于所述阴极室(2)的外侧底部,所述排气孔设置于所述阴极室(2)的顶部。

7. 利用权利要求1~6任一项所述生物电化学反应装置进行气体纯化的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将混合气体输送至阳极室(1)中,进行硫化氢氧化,得到单质硫颗粒和剩余气体;

将所述剩余气体排出至阴极室(2),在外加电压条件下进行二氧化碳的还原,得到甲烷气体。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述外加电压由直流电源(6)提供;所述外加电压用于控制阴极电势负于电解水的析氢电势。

一种生物电化学反应装置及气体纯化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物电化学反应装置和硫资源回收技术领域,尤其涉及一种生物电化学反应装置及气体纯化方法。

背景技术

[0002] 天然气是一种以甲烷为主要成分的能源气体,因其储量丰富、开采便利和高效燃烧等优势而成为当今世界能源供给的重要组成形式。但除甲烷外,天然气中存在的二氧化碳和少量硫化氢气体为其直接利用带来了极大的不便。此外,生物厌氧发酵作为一项发展较为成熟的用于降解有机废物和能源回收的技术,其主要产物生物气的主要组分也是甲烷气体(含量约为60~70%),其中蕴含的大量能量使之有望成为替代天然气的重要可再生能源。与天然气类似,除甲烷外生物气中还含有较高浓度的二氧化碳(30~40%)和少量的硫化氢气体。无论是天然气还是生物气,其中含量可观的不可燃二氧化碳不仅会导致低燃烧值,还会阻碍其能量转化率,同时少量的剧毒硫化氢气体还会造成环境污染、设备和管道腐蚀等问题。因此,这类含甲烷混合气体难以直接被利用,开发能实现二氧化碳转化和硫化氢去除的气体纯化技术十分必要且重要。

[0003] 天然气和生物气等含甲烷混合气体可采用吸附、氢化、膜分离等方法进行纯化并提高其燃烧值。但是,这些方法普遍存在成本高和环境不友好等问题,限制了其实际应用。近年来,生物电化学反应技术也开始被用于二氧化碳转化生成甲烷。利用化能自养型微生物作为生物催化剂、以电能为还原力,能实现二氧化碳的高效还原转化产甲烷,且该系统兼具反应条件温和、产物选择性高和能量效率高等优点。但是,由于腐蚀性硫化氢气体组分的存在,该技术无法直接用于天然气或生物气纯化。因此,往往需要通过吸收、吸附等前处理手段去除硫化氢,但这无疑增加了气体纯化系统的结构复杂性和运行成本。目前尚未有用于含甲烷混合气纯化的能同步实现硫化氢去除和二氧化碳还原的生物电化学反应系统。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种生物电化学反应装置及气体纯化方法,该生物电化学反应装置能够同步实现硫化氢的去除和单质硫回收以及二氧化碳还原产甲烷。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种生物电化学反应装置,包括阳极室1、位于阳极室内的阳极3、阴极室2、位于阴极室内的阴极4、质子交换膜5以及直流电源6,所述质子交换膜5设置在所述阳极室1与阴极室2之间;所述阳极室1内的阳极电解液为含氧化还原活性物质的酸性溶液;所述阴极4富集有嗜氢型产甲烷菌,所述阴极室2内的阴极电解液为供嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液。

[0007] 优选的,所述阳极3和阴极4的电极材料独立为碳电极材料。

[0008] 优选的,所述氧化还原活性物质为亚铁盐/铁盐媒介对,或者碘化物/碘单质媒介对;所述阳极电解液中,氧化还原活性物质的浓度为0.05~0.5mol/L,所述阳极电解液的pH

值为1.0。

[0009] 优选的,所述嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液的pH值为 8.0 ± 0.2 。

[0010] 优选的,所述阳极室1设有曝气孔和排气孔,所述曝气孔设置于所述阳极室1的外侧底部,所述排气孔设置于所述阳极室1的顶部。

[0011] 优选的,所述阴极室2设有曝气孔和排气孔,所述曝气孔设置于所述阴极室2的外侧底部,所述排气孔设置于所述阴极室2的顶部。

[0012] 优选的,还包括用于连通所述阳极3和所述阴极4的外电路。

[0013] 本发明提供了利用上述技术方案所述生物电化学反应装置进行气体纯化的方法,包括以下步骤:

[0014] 将混合气体输送至阳极室1中,进行硫氧化,得到单质硫颗粒和剩余气体;

[0015] 将所述剩余气体排出至阴极室2,在外加电压条件下进行二氧化碳的还原,得到甲烷气体。

[0016] 优选的,所述外加电压由直流电源6提供;所述外加电压用于控制阴极电势负于电解水的析氢电势。

[0017] 本发明提供了一种生物电化学反应装置,包括阳极室1、位于阳极室内的阳极3、阴极室2、位于阴极室内的阴极4、质子交换膜5以及直流电源6,所述质子交换膜5设置在所述阳极室1与阴极室2之间;所述阳极室1内的阳极电解液为含氧化还原活性物质的酸性溶液;所述阴极4富集有嗜氢型产甲烷菌,所述阴极室2内的阴极电解液为嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液。

[0018] 本发明通过在阳极室内加入具有氧化还原活性的媒介物质(氧化还原活性物质),利用阳极作为电子受体间接氧化硫离子生成可回收的单质硫颗粒;同时在直流电源提供外加电压条件下,利用富集有嗜氢型产甲烷菌的生物阴极将二氧化碳还原为甲烷,从而实现高浓度二氧化碳的去除和提高混合气中甲烷的含量。本发明使用电能作为驱动力,能够同步实现硫化氢的去除和单质硫回收以及二氧化碳还原产甲烷,适用于厌氧消化生物气、天然气和含硫化氢的工业废气的升级纯化处理。

[0019] 本发明采用简单生物电化学系统即可同步实现有毒气体去除、硫资源回收和甲烷纯化,避免操作系统复杂化的同时节约了运行成本。

[0020] 本发明的生物电化学反应装置运行所需输入电能少,可利用太阳能、风能、地热能等新型可再生能源产生的电能提供能量输入。

[0021] 本发明的阳极室中生成的单质硫产品便于回收且纯度高,同时含氧化还原活性物质的阳极电解液可以长期循环使用。

附图说明

[0022] 图1为本发明的生物电化学反应装置的结构示意图,其中,1-阳极室,2-阴极室,3-阳极,4-阴极,5-质子交换膜,6-直流电源;

[0023] 图2为实施例1中电能驱动的同时阳极硫离子氧化和阴极二氧化碳还原图;

[0024] 图3为实施例1中阳极室回收固体颗粒的EDS表征图;

[0025] 图4为实施例1中阳极室回收固体颗粒的XRD表征图;

[0026] 图5为实施例2中阴极室顶空气体成分变化图;

[0027] 图6为实施例2中电池运行过程的实时电流变化图；

[0028] 图7为实施例3中阴极室顶空气体成分相对含量变化图。

具体实施方式

[0029] 如图1所示,本发明提供了一种生物电化学反应装置,包括阳极室1、位于阳极室内的阳极3、阴极室2、位于阴极室内的阴极4质子交换膜5以及直流电源6,所述质子交换膜5设置在所述阳极室1与阴极室2之间;所述阳极室1内的阳极电解液为含氧化还原活性物质的酸性溶液;所述阴极4富集有嗜氢型产甲烷菌,所述阴极室2内的阴极电解液为供嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液。

[0030] 本发明提供的生物电化学反应装置包括阳极室1和位于阳极室1内的阳极3。在本发明中,所述阳极1的电极材料优选为碳电极材料,所述碳电极材料优选包括碳纸、碳布或碳棒,本发明对所述碳电极材料的规格无特殊要求。作为本发明的一个实施例,所述阳极室1设有单个曝气孔和单个排气孔;所述曝气孔设置于所述阳极室1的外侧底部,所述排气孔设置于所述阳极室1的顶部。

[0031] 在本发明中,所述阳极室1内的阳极电解液为含氧化还原活性物质的酸性溶液;所述氧化还原活性物质优选为亚铁盐/铁盐媒介对,或者碘化物/碘单质媒介对,所述亚铁盐优选包括硫酸亚铁,所述铁盐优选包括硫酸铁;所述碘化物优选包括碘化钾。在本发明所述阳极电解液中,初添加所述氧化还原活性物质时,仅需添加所述媒介对中的一种物质(即还原态物质或氧化态物质),在电路接通条件下,阳极室中的阳极作为电子受体,将媒介对中的还原态物质氧化生成氧化态物质;在通入硫化氢或存在硫离子条件下,媒介对中的氧化态物质可被硫离子还原生成还原态物质;即所述阳极电解液中同时含有还原态物质和氧化态物质,称之为媒介对,比如亚铁盐/铁盐。

[0032] 在本发明所述阳极电解液中,所述氧化还原活性物质的浓度优选为0.05~0.5mol/L,所述氧化还原活性物质的浓度具体是指媒介对中两种物质的浓度之和。在本发明中,所述阳极电解液的pH值优选为1.0,本发明优选采用硫酸或者盐酸调节所述阳极电解液的pH值。

[0033] 本发明的阳极采用氧化还原活性物质介导的硫氧化系统(化学体系氧化硫离子形成单质硫),可有效去除硫化氢成分并回收硫资源,同时也避免了双室生物电化学反应装置中因阳极析氧反应消耗更高电能的问题。

[0034] 本发明提供的生物电化学反应装置包括阴极室2和位于阴极室2内的阴极4。在本发明中,所述阴极4的电极材料优选为碳电极材料,所述碳电极材料优选包括碳纸、碳布或碳棒,本发明对所述碳电极材料的规格无特殊要求。作为本发明的一个实施例,所述阴极室2设有单个曝气孔和单个排气孔;所述曝气孔设置于所述阴极室2的外侧底部,所述排气孔设置于所述阴极室2的顶部。

[0035] 在本发明中,所述阴极富集有嗜氢型产甲烷菌,本发明优选采用纯种嗜氢产甲烷菌作为接种源,无需驯化即可快速启动运行反应池,且反应产物单一,能量利用效率高。

[0036] 在本发明中,所述阴极室内的电解液为供嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液;所述供嗜氢型产甲烷菌生长繁殖的培养基溶液优选为改进的DSMZ 141培养基,即将DSMZ 141培养基中除碳酸氢钠以外的碳源(包括酵母素、蛋白胨和乙酸钠)去除,所述DSMZ

141培养基优选为本领域公知的标准DSMZ 141培养基,所述培养基溶液的pH值优选为 8.0 ± 0.2 ,在所述培养基溶液中,使用终浓度为100mM的双甘氨酸作为缓冲盐;所述培养基溶液在置于阴极室之前,需预先进行除氧灭菌。在本发明中,所述除氧灭菌的过程优选为将培养基溶液在高纯氮气下曝气30min后,采用高压蒸汽灭菌锅于 121°C 条件下进行灭菌20min。

[0037] 本发明提供的生物电化学反应装置包括质子交换膜5,所述质子交换膜5设置在所述阳极室1与阴极室2之间。在本发明中,所述质子交换膜用于隔离所述阳极室与阴极室。

[0038] 本发明提供的生物电化学反应装置包括直流电源。在本发明中,所述直流电源6用于提供外加电压,所述外加电压用于控制阴极电势负于电解水的析氢电势。在本发明的实施例中,相对于标准氢电极,所述阴极的电势优选恒定控制为 -0.7V 。

[0039] 在本发明中,所述生物电化学反应装置优选还包括外电路,所述直流电源6通过外电路与所述阳极3和阴极4连接,本发明优选采用钛丝将所述外电路连接至所述直流电源6。

[0040] 在本发明的具体实施例中,为保证阴极电势始终负于电解水的析氢电势,所述生物电化学反应装置还可以包括参比电极及其外电路,所述参比电极优选邻近放置于阴极一侧,所述参比电极优选为饱和氯化钾溶液保护的银/氯化银电极;所述参比电极能控制阴极电势恒定且便于准确计算电子转换效率。

[0041] 本发明提供了利用上述技术方案所述生物电化学反应装置进行气体纯化的方法,包括以下步骤:

[0042] 将混合气体输送至阳极室1中,进行硫氧化,得到单质硫颗粒和剩余气体;

[0043] 将所述剩余气体排出至阴极室2,在外加电压条件下进行二氧化碳的还原,得到甲烷气体。

[0044] 本发明将混合气体输送至阳极室1中,进行硫氧化,得到单质硫颗粒和剩余气体。在本发明中,将所述生物电化学反应装置应用于处理实际气体样品时,所述混合气体优选为含有硫化氢的天然气或生物气。在本发明的实施例中,为了方便定量,所述混合气体具体为纯二氧化碳气体(纯度为99.95%)或二氧化碳/甲烷混合气体,所述二氧化碳/甲烷混合气体中,二氧化碳和甲烷的体积比优选为40:60。

[0045] 在本发明中,硫化氢在阳极的电解液中水解生成硫离子,电路接通条件下,阳极室中作为电子受体的阳极将氧化还原活性物质中的还原态离子(以 Fe^{2+} 为例)氧化生成氧化态离子(Fe^{3+}),生成的氧化态离子(Fe^{3+})再和硫离子进行氧化还原反应,生成单质硫颗粒和还原态离子(Fe^{2+}),在得到单质硫的同时实现了还原态离子 Fe^{2+} 再生。

[0046] 得到剩余气体后,本发明将所述剩余气体排出至阴极室2,在外加电压条件下进行二氧化碳的还原,得到甲烷气体。本发明优选将所述剩余气体经阳极室1的排气孔排出,将所得排出气体通过阴极室2的曝气孔输入至阴极室2,在外加电压条件下进行二氧化碳的还原,将所得甲烷气体经阴极室2的排气孔排出。

[0047] 将剩余气体输送至阴极室2之前,本发明优选先在所述阴极室2内的电解液中接种预先扩大培养并收集的嗜氢型产甲烷菌。本发明对所述预先扩大培养并收集嗜氢型产甲烷菌的过程没有特殊的限定,选用本领域技术人员熟知的过程即可。

[0048] 在本发明中,在外加电压条件下,阴极室中的嗜氢型产甲烷菌以二氧化碳为唯一碳源,通过嗜氢产甲烷菌的代谢途径将其转化为甲烷气体,经阴极的排气孔排出。

[0049] 在本发明中,所述硫的氧化过程以及二氧化碳的还原过程持续进行,阳极室中的

硫单质会逐渐聚集生成单质硫颗粒,悬浮在阳极电解液中,本发明定期排出阳极电解液并回收其中的单质硫颗粒,并将排出的含氧化还原活性物质的电解液重新加入到阳极室内继续循环使用。

[0050] 在本发明中,所述气体纯化的过程优选通过模拟气的实验进行,在本发明的实施例中,所述气体纯化方法的步骤优选为:分别采用高纯氮气和二氧化碳(或二氧化碳/甲烷混合气体,混合气体中二氧化碳和甲烷的体积比优选为40:60)对阳极室1和阴极室2的顶空进行充分曝气;然后在阴极室中接种嗜氢型产甲烷菌,将所述阳极3、阴极4和参比电极分别与直流电源通过外电路连通,并设定相对于所述参比电极固定的阴极恒电势为-0.7V;然后将1% H_2S (99% N_2) 气体以0.8~1.0mL/min的速率连续通入阳极室,并使用氢氧化钠溶液(浓度优选为0.1M)作为尾气吸收液;将整个生物电化学反应装置放置于37℃的培养箱中,进行硫化氢的氧化和二氧化碳的还原。

[0051] 本发明通过曝气以保证完全去除氧气,便于后续气体纯化的顺利进行。在本发明中,所述尾气吸收液用于检测尾气中含有的硫离子的浓度。

[0052] 在本发明中,所述生物电化学反应装置整个反应过程中的双室电解液均采用磁力搅拌器持续搅拌。本发明对所述搅拌的转速没有特殊的限定,能够将电解液混合均匀即可。

[0053] 综上,本发明的生物电化学反应装置可以实现阳极硫氧化和阴极二氧化碳还原过程的耦合,而且通过外加电压促使整个反应不断进行,进而实现硫资源回收和气体纯化的目的。

[0054] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0055] 实施例1

[0056] 利用图1所示装置,采用硫化钠替代硫化氢作为硫源,采用培养基中的碳酸氢钠和顶空中的二氧化碳作为碳源,进行同步硫离子氧化回收单质硫和二氧化碳还原产甲烷过程。

[0057] 分别采用高纯氮气(纯度为99.999%)和氮气/二氧化碳混合气(混合气中氮气和二氧化碳的体积比为80:20)对阳极室和阴极室的顶空进行充分曝气,然后在阳极室加入所述硫源(阳极电解液为硫酸亚铁溶液,硫酸亚铁溶液的浓度为0.2mol/L,阳极电解液的pH值为1.0),在阴极室中接种嗜氢型产甲烷菌(培养基溶液为标准DSMZ 141培养基去除酵母素、蛋白胨和乙酸钠后所得培养基,培养基溶液的pH值为 8.0 ± 0.2 ,培养基溶液中使用终浓度为100mM的双甘氨酸作为缓冲盐),连电路,在外加电压保证阴极电势为-0.7V条件下,将整个生物电化学反应装置放置于37℃的培养箱中,进行硫离子的氧化和二氧化碳的还原,整个反应过程中的双室电解液均采用磁力搅拌器持续搅拌。

[0058] 每隔一定时间分别测定阳极电解液中硫离子浓度变化和阴极室顶空中的甲烷含量变化,在采样结束后收集阳极电解液中析出的淡黄色固体颗粒并作系列表征,具体结果见图2~4。

[0059] 图2为实施例1中电能驱动的同时阳极硫离子氧化和阴极二氧化碳还原图;由图可知,在外加电压条件下,本发明的生物电化学反应装置能有效地实现阳极硫离子氧化和阴

极二氧化碳的同步还原产甲烷。

[0060] 图3为实施例1中阳极室回收固体颗粒的EDS表征图；结果显示固体颗粒的主要成分是硫元素，即实现了硫离子的氧化。

[0061] 图4为实施例1中阳极室回收固体颗粒的XRD表征图；与单质硫标准卡片对比，可明确确定该固体颗粒为单质硫，这说明本发明的生物电化学反应装置具备从含硫化氢的气体中有效回收单质硫的能力。

[0062] 实施例1的结果说明，阳极的硫离子氧化与阴极的二氧化碳还原过程可以很好地同步反应，也证明了本发明的生物电化学反应装置可以有效地同步进行硫离子氧化、单质硫资源回收以及二氧化碳还原产甲烷。

[0063] 实施例2

[0064] 分别采用高纯氮气和纯二氧化碳气体(纯度为99.95%)对阳极室和阴极室的顶空进行充分曝气，然后将1% H_2S (99% N_2) 气体以1.0mL/min的速率连续通入阳极室(阳极电解液为硫酸亚铁溶液，硫酸亚铁溶液的浓度为0.2mol/L，阳极电解液的pH值为1.0)，并使用0.1M的氢氧化钠溶液作为尾气吸收液；在阴极室中接种嗜氢型产甲烷菌(培养基溶液为标准DSMZ 141培养基去除酵母素、蛋白胨和乙酸钠后所得培养基，培养基溶液的pH值为8.0±0.2，培养基溶液中使用终浓度为100mM的双甘二肽作为缓冲盐)，连通电路，在外加电压保证阴极电势为-0.7V条件下，将整个生物电化学反应装置放置于37℃的培养箱中，进行硫化氢的氧化和二氧化碳的还原。

[0065] 第一周期采样结束后(第6天)，采用纯二氧化碳更换阴极室顶空气体；整个反应过程中的双室电解液均采用磁力搅拌器持续搅拌。

[0066] 每隔一天测试阴极室顶空气体成分变化和尾气中硫离子浓度，并实时记录电池电流变化情况，具体结果见图5~6。

[0067] 图5为实施例2中阴极室顶空气体成分变化图；由图可知，阴极室中甲烷不断积累的同时二氧化碳含量逐渐降低，说明外加电压条件下二氧化碳可以被有效还原生成甲烷；6天后置换顶空气体，阴极的产甲烷能力能够迅速恢复，说明本发明的生物电化学反应装置用于二氧化碳还原具有可持续性。

[0068] 图6为实施例2中电池运行过程的实时电流变化图；由图可知，整个反应过程中，电池的实时电流整体表现平稳，说明本发明的生物电化学反应装置连续运行的稳定性。

[0069] 在为期12天的两个运行周期内，尾气吸收液中均未检测到硫离子(数据未显示)，表明通入的硫化氢气体被完全去除，说明本发明的生物电化学反应装置用于硫化氢去除的高效性。

[0070] 实施例2的结果说明，本发明的生物电化学反应装置可以长期稳定且可持续地用于硫化氢去除和二氧化碳同步转化产甲烷。

[0071] 实施例3

[0072] 分别采用高纯氮气和二氧化碳/甲烷混合气体(混合气体中二氧化碳和甲烷的体积比为40:60)对阳极室和阴极室的顶空进行充分曝气，然后将1% H_2S (99% N_2) 气体以1.0mL/min的速率连续通入阳极室(阳极电解液为硫酸亚铁溶液，硫酸亚铁溶液的浓度为0.2mol/L，阳极电解液的pH值为1.0)，并使用0.1M的氢氧化钠溶液作为尾气吸收液；在阴极室中接种嗜氢型产甲烷菌(培养基溶液为标准DSMZ 141培养基去除酵母素、蛋白胨和乙酸

钠后所得培养基,培养基溶液的pH值为 8.0 ± 0.2 ,培养基溶液中使用终浓度为100mM的双甘氨酸作为缓冲盐),连通电路,外加电压保证阴极电势为-0.7V条件下,将整个生物电化学反应装置放置于37°C的培养箱中,进行硫化氢的氧化和二氧化碳的还原。

[0073] 第一周期采样结束后(第4天),采用二氧化碳/甲烷混合气体更换阴极室顶空气体;整个反应过程中的双室电解液均采用磁力搅拌器持续搅拌。

[0074] 每隔一天测试阴极室顶空气体成分变化和尾气中硫离子浓度,并计算阴极室顶空中二氧化碳和甲烷相对百分含量,具体结果见图7。

[0075] 图7为实施例3中阴极室顶空二氧化碳和甲烷相对百分含量变化图;由图可知,装置在第一周期运行4天后,阴极室中甲烷百分含量从初始的54%逐渐纯化到95%,残余二氧化碳仅剩5%,说明外加电压条件下混合气中的高浓度二氧化碳得以转化,甲烷可被有效纯化至较高浓度;更换顶空气体后继续运行两周期,甲烷含量可分别迅速提升到97%和98%,说明本发明的生物电化学反应装置用于二氧化碳转化和甲烷纯化具有高效性和可持续性。

[0076] 在为期8天的三个运行周期内,尾气吸收液中均未检测到硫离子(数据未显示),表明通入的硫化氢气体被完全去除,说明本发明的生物电化学反应装置用于硫化氢去除的高效性。

[0077] 实施例3的结果说明,本发明的生物电化学反应装置可以高效且可持续地用于实际混合气体中硫化氢去除、二氧化碳转化和甲烷纯化。

[0078] 由以上实施例可知,本发明提供了一种生物电化学反应装置及气体纯化方法。本发明通过在阳极室内加入具有氧化还原活性的媒介物质,利用阳极作为电子受体间接氧化硫化氢生成可回收的单质硫颗粒;同时在直流电源提供外加电压条件下,利用富集有嗜氢型产甲烷菌的生物阴极将二氧化碳还原为甲烷,从而实现高浓度二氧化碳的去除和提高混合气中甲烷的含量。本发明使用电能作为驱动力,能够同步实现硫化氢的去除和单质硫回收以及二氧化碳还原产甲烷,适用于厌氧消化生物气、天然气和含硫化氢的工业废气的升级纯化处理。

[0079] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

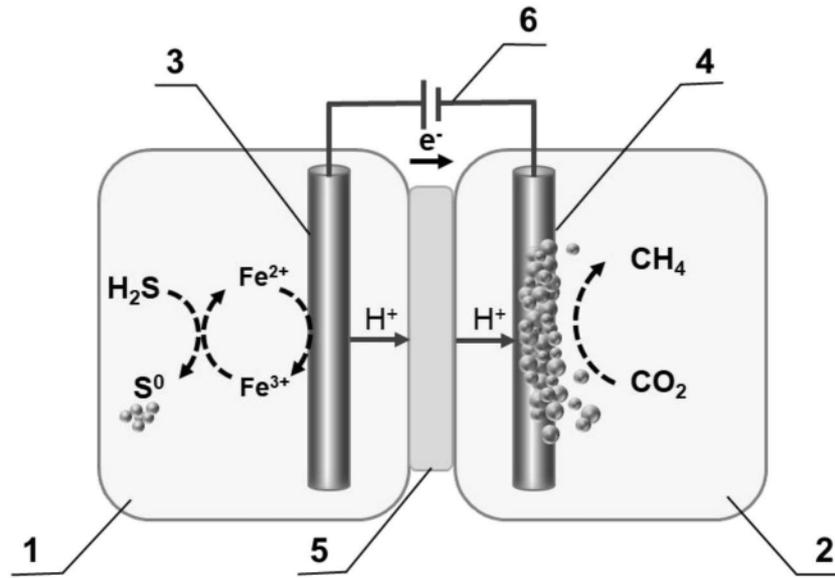


图1

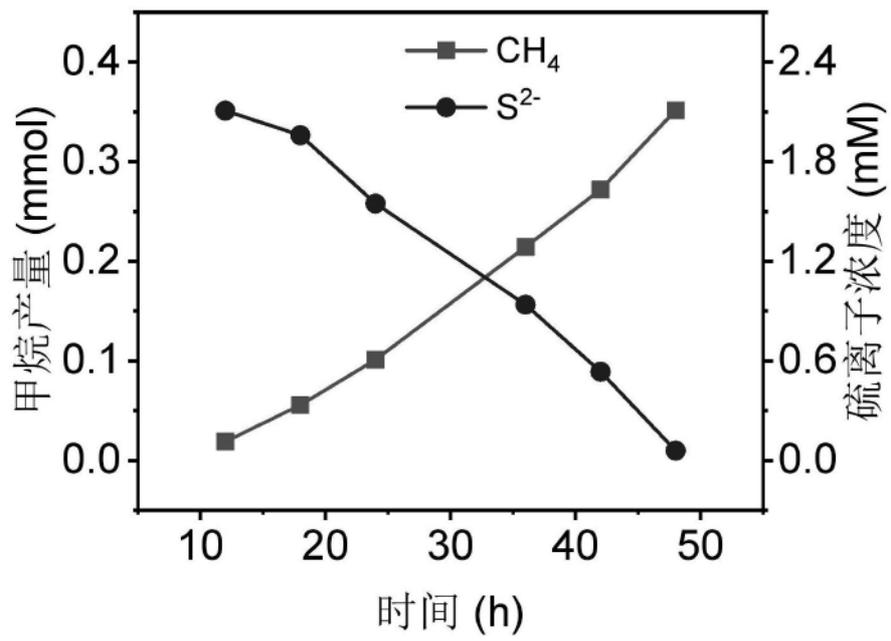


图2

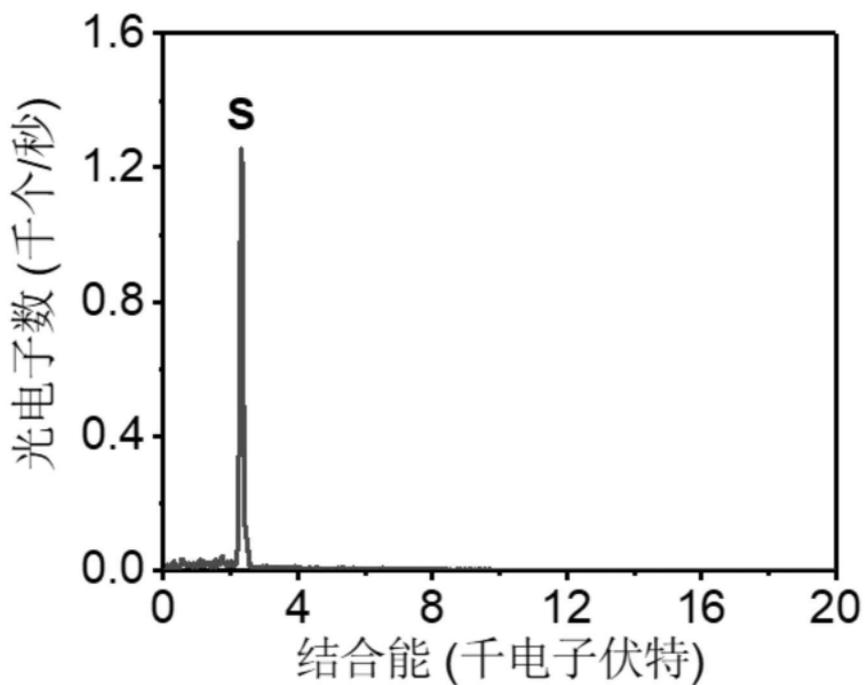


图3

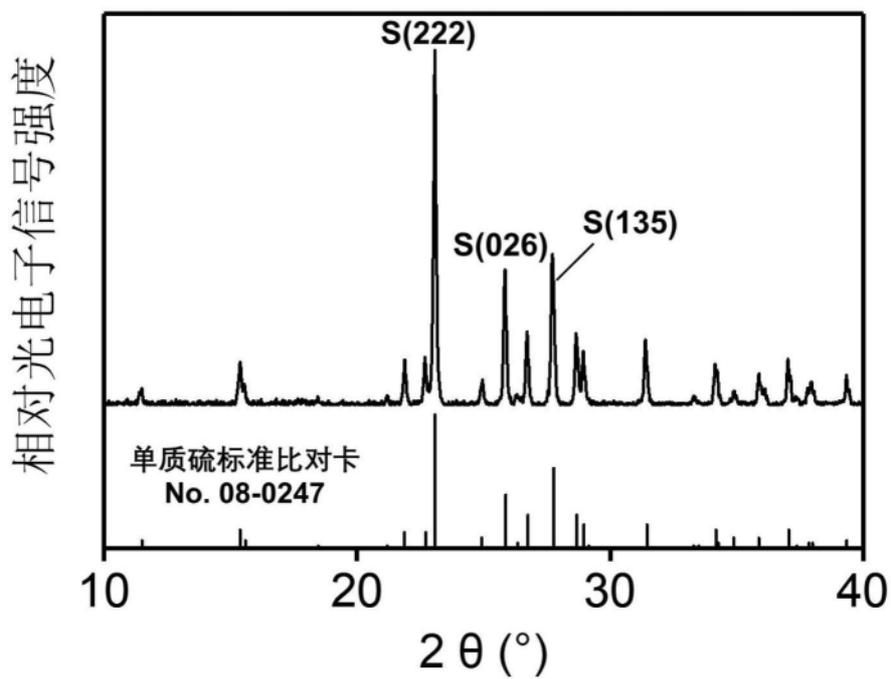


图4

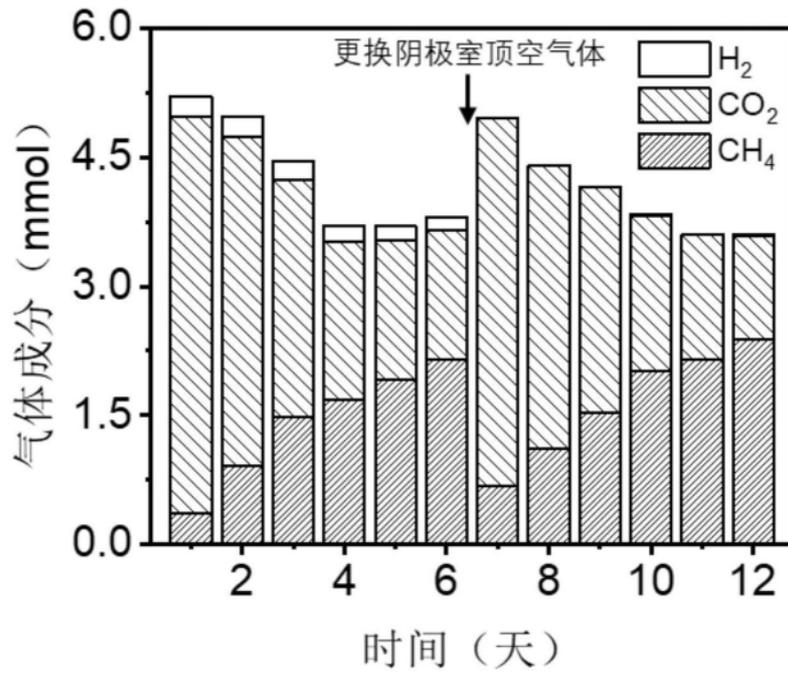


图5

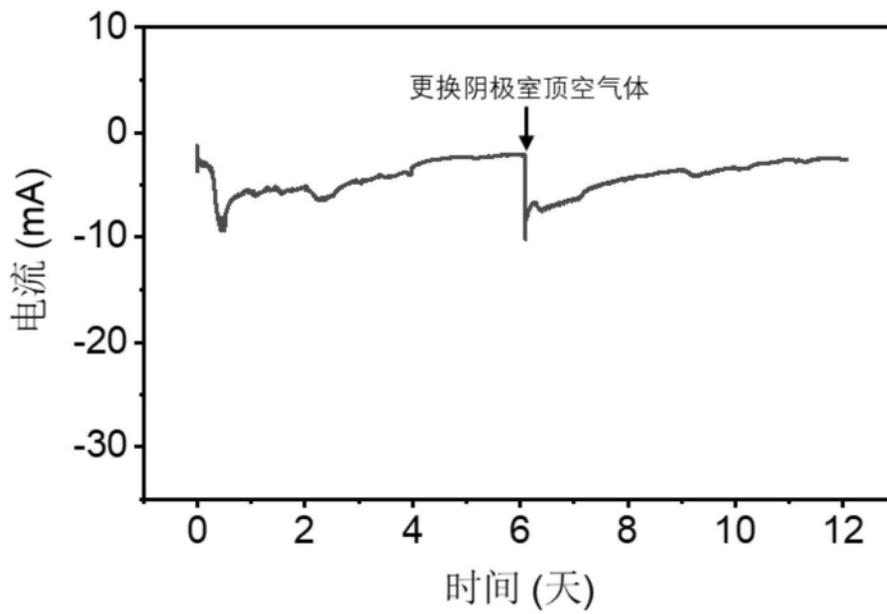


图6

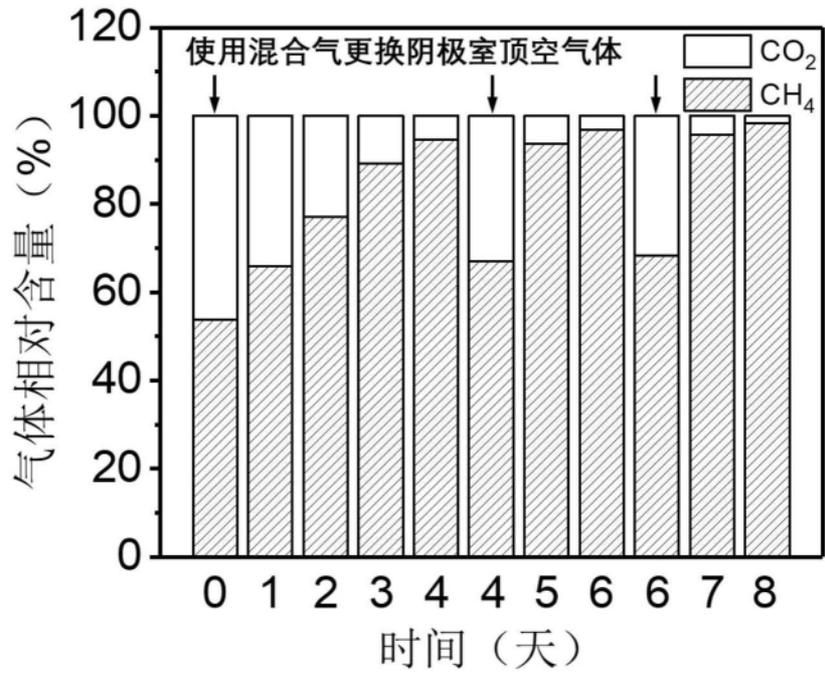


图7