



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110997557 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 13

(21) 申请号 201880042507.X

F·德林克 C·J·N·彼斯曼

(22) 申请日 2018.05.30

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110997557 A

专利代理师 王海宁

(43) 申请公布日 2020.04.10

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C01B 17/05 (2006.01)

17173887.5 2017.06.01 EP

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/84 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.25

G02F 3/34 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/064150 2018.05.30

(56) 对比文件

CN 105960376 A, 2016.09.21

CN 1856706 A, 2006.11.01

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/219990 EN 2018.12.06

CN 102468495 A, 2012.05.23

CN 105280940 A, 2016.01.27

(73) 专利权人 帕奎勒有限责任公司
地址 荷兰乌得勒支

AU 2015212801 A1, 2016.08.04

CN 102324544 A, 2012.01.18

(72) 发明人 J·B·M·克鲁克 A·T·海因

审查员 吴洋

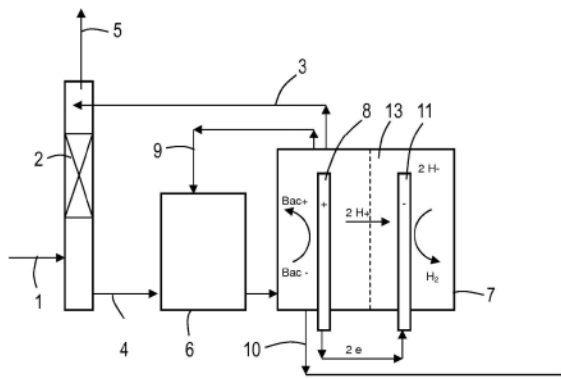
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

制备单质硫的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过如下方式制备单质硫的方法：(i) 在厌氧条件下使包含硫化物的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触，其中产生单质硫并且获得还原的硫化物氧化细菌，以及(ii) 其中通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌，从而获得氧化的硫化物氧化细菌。



1. 一种通过如下方式制备单质硫的方法：(i) 在厌氧条件下使包含硫化物的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触，其中产生单质硫并且获得还原的硫化物氧化细菌，并且从水溶液中分离单质硫，以及(ii) 其中通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌，从而获得氧化的硫化物氧化细菌，并且其中(i)中的接触和(ii)中的所述还原的硫化物氧化细菌的氧化在不同的步骤中在至少两个不同的容器或反应器中进行。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述电化学电池包含阴极，该阴极将电子转移到具有比所述还原的硫化物氧化细菌的电极电位更正的电极电位的化合物，并且其中由于阳极和阴极之间的这种电位差，在所述电极之间产生电流。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中电极电位比所述还原的硫化物氧化细菌的电极电位更高的所述化合物为氧气或硝酸盐。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述电化学电池包含阴极，该阴极将电子转移到具有比所述还原的硫化物氧化细菌的电极电位更负的电极电位的化合物，并且其中在所述阳极和阴极之间提供电位，使得能够发生电子转移。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中电极电位比所述还原的硫化物氧化细菌的电极电位更低的所述化合物是水合氢离子，并且其中产生氢气。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中所述硫化物氧化细菌是以浮游细胞形式存在或者承载在分散的载体上。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中所述厌氧条件定义为水溶液中的分子氧的浓度为至多0.1 μ M。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中所述水溶液的pH为7.5-9.5。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中以钠和/或钾阳离子总体的摩尔浓度表示的水溶液的盐度为0.5-1.5M。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中在(ii)中，向阳极施加-0.6至0.4V的电位，相对于Ag/AgCl参比电极。

11. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中包含硫化物的水溶液是通过使碱性吸收剂与包含硫化物的酸性气体接触而获得，所述硫化物包括硫化氢。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中所述碱性吸收剂包含步骤(ii)中获得的氧化的硫化物氧化细菌。

13. 一种处理含硫化氢的气体的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 使含硫化氢的气体与包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液接触，从而获得包含硫化物和氧化的硫化物氧化细菌的加载水溶液以及具有较低的硫化氢含量的气体，

(b) 在厌氧条件下使包含硫化物的加载水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触，其中产生单质硫并且获得还原的硫化物氧化细菌，和

(c) 在与步骤(b)不同的步骤中，通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌，从而获得氧化的硫化物氧化细菌，以再次用于步骤(a)中，和

(d) 从步骤(a) - (c)的任何步骤中获得的水溶液中分离出单质硫。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中在组合的沉降步骤中从步骤(b)中获得的水溶液和步骤(c)中获得的水溶液中分离出单质硫，以获得单质硫以及贫含单质硫且包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液。

15. 根据权利要求13-14中任一项所述的方法,其中步骤(b)和(c)是根据权利要求1-10中任一项所述的方法进行的。

制备单质硫的方法

[0001] 本发明涉及通过在厌氧条件下使包含硫氢化物 (bisulphide) 的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触来制备单质硫的方法, 其中产生单质硫并得到还原的硫化物氧化细菌。

[0002] W02015/114069中描述了这样的方法。在该公开物中公开了一种方法, 其中在第一步骤中, 使包含硫氢化物的水溶液在厌氧条件下与氧化的硫化物氧化细菌接触。在第二步骤中, 通过使细菌与氧气接触而使还原的硫化物氧化细菌再生。然后, 将如此再生的细菌再次用于第一步骤中。通过沉降从第二步骤中得到的一部分水溶液中分离出单质硫。将如此得到的单质硫贫乏的水溶液回循环到第二步骤。

[0003] 在上述方法中, 大多数硫氢化物化合物将在第一步中转化。这是有利的, 因为较少的硫氢化物随后将能够在第二步骤中与分子氧发生化学反应。与不具有厌氧第一步的方法相比, 以这种方式实现了硫代硫酸盐形成的显著减少。尽管具有低的硫代硫酸盐形成, 但仍存在改进的空间。

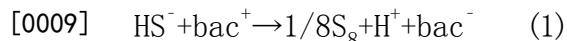
[0004] CN105176614描述了一种在存在于电化学电池阳极上的脱硫球茎菌硫杆菌 (DesulfobulbusorThiobacillus) 的生物膜存在下将硫化氢催化氧化为功能性微生物硫酸盐的方法。

[0005] 本发明的目的是提供一种具有低的硫代硫酸盐形成的方法。

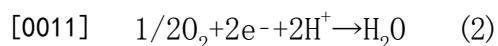
[0006] 该目的通过以下方法实现。一种通过如下方式制备单质硫的方法: (i) 在厌氧条件下使包含硫氢化物的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触, 其中产生单质硫并且获得还原的硫化物氧化细菌, 以及 (ii) 其中通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌, 从而获得氧化的硫化物氧化细菌。

[0007] 申请人发现, 可以通过使电子转移到电化学电池的阳极进行硫化物氧化细菌的再生从而获得氧化的硫化物氧化细菌。该方法步骤不需要氧的存在, 因此可以大大减少硫代硫酸盐的化学形成。另一个优点是, 可以消除或减少再生步骤中的起泡。在现有技术的方法中, 典型使用空气在再生步骤中提供分子氧。向水溶液中注入空气可引发起泡。由于不需要空气注入或至少不需要注入现有技术方法中那么多量的空气, 因此能够减少泡沫的形成。此外, 当与利用直接接触分子氧的再生相比, 能够以改进的方式控制硫化物氧化细菌的再生过程。

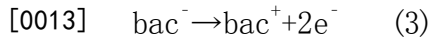
[0008] 当根据本发明使包含硫氢化物的水溶液在厌氧条件下与氧化的硫化物氧化细菌接触时, 发生硫氢化物氧化成单质硫, 这可以描述为:



[0010] 这里, bac^+ 为氧化的硫化物氧化细菌。当硫氢化物化合物被氧化时, 在2-电子反应中该细菌被还原或至少吸收还原成分, 从而得到 bac^- 。在现有技术方法中典型将分子氧供应给生物反应器以再生细菌。氧的还原由下式给出:



[0012] 在根据本发明的方法中, 还原的细菌 (bac^-) 将电子转移到电化学电池中的阳极, 以获得氧化的硫化物氧化细菌。该电化学阳极反应由下式给出:

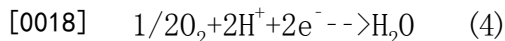


[0014] 在根据本发明的方法中,由还原的硫化物氧化细菌供应的电子并不直接转移到氧。相反,电子转移到电化学电池的阳极。阳极的材料可以是任何导电材料,例如不锈钢或钛,任选地具有金属涂层。优选的阳极为石墨或碳基电极。

[0015] 这样的电化学电池还将包括阴极,其中在阳极处释放的电子被用于还原其它抗衡化合物。如果这样的抗衡化合物具有比还原的硫化物氧化细菌的电极电位更高的正电极电位,则在阳极和阴极之间产生电流,并且可产生电能。如果抗衡化合物具有比还原的硫化物氧化细菌的电极电位更负的电极电位,则通过在阳极和阴极之间施加电位差来实现所需的电子转移以及在所述电极之间的生成电流。在所谓的三电极电池中,可以施加相对于Ag/AgCl参比电极在-0.6V至0.4V之间的阳极电位。阳极电位的选择将取决于该方法的所需选择性。通常,较低的电位将导致更具选择性的方法,而较高的电位将导致具有更高转化率的方法,其中也可能发生更多的化学转化为硫酸盐。

[0016] 阳极和阴极可以存在于相同的空间中,更具体而言,可以存在于相同的容器中,其中硫化物氧化细菌也可以与阴极接触。优选地,阳极所在的空间通过半透膜与阴极所在的空间分开。这样的膜可以是用于将阳离子从阳极转移到阴极的离子选择膜。此类阳离子可以是以较高浓度存在的任何阳离子。阳离子的实例是 H^+ 和 Na^+ 。该膜也可以是用于将阴离子从阴极转移到阳极的离子选择膜。阴离子的实例是 OH^- 和 SO_4^{2-} 。

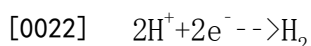
[0017] 在第一优选的实施方案中,电化学电池包含阴极,该阴极将电子转移到电极电位比还原的硫化物氧化细菌的电极电位更高的化合物,并且其中由于阳极和阴极之间的这种电位差,在所述电极之间产生电流,并且产生电能。为了提高反应速率,可以从外部源施加额外的电位。阴极处的化合物,即抗衡化合物,例如可以是氧,其在阴极处的电化学反应可以由下式给出:



[0019] 其它可能的抗衡化合物为硝酸盐、三价铁(Fe^{3+})、铜(Cu^{2+})、臭氧和过氧化物。阴极表面处的反应可以未被催化或者被催化。阴极的材料可以是石墨基或碳基(未催化)或金属基。催化阴极的实例是在导电载体如钛上的包含Pt、Ir或其它贵金属的混合金属氧化物涂层。可能的催化剂是Pt、Ir、Cu和微生物,该微生物以生物膜的形式存在于阴极上。

[0020] 在第二优选实施方案中,电化学电池包含阴极,该阴极将电子转移到具有比还原的硫化物氧化细菌的电极电位更负的电极电位的化合物,并且其中在阳极和阴极之间施加电位,使得能够发生电子转移。在该实施方案中,在所述电极之间产生电流,为此需要功率输入。该第二种选择的优点是可以增加施加电位来实现更高的速率。

[0021] 具有比还原的硫化物氧化细菌的电极电位更负的电极电位的可能的抗衡化合物是例如水合氢离子。优选的抗衡化合物是允许产生氢的水合氢离子。该电化学阴极反应可以由下式给出:



[0023] 可在阴极处进行的其它可能反应是水合氢离子与 CO_2 一起还原为甲烷或其它化学物质,如乙酸盐、乙醇或中链脂肪酸。如此产生的氢或甲烷或烃是根据本发明方法的有用的副产物。

[0024] (i)中的接触和(ii)中的还原的硫化物氧化细菌的氧化可以在一个步骤中同时进

行。一个步骤在这里是指步骤(i)中的接触和还原的硫化物氧化细菌的氧化在一个容器中发生。在这样的实施方案中,可能需要在不同的容器中使所述还原的硫化物氧化细菌中的一部分再生。

[0025] 优选地,(i)中的接触和(ii)中的还原硫化物氧化细菌的氧化可选地在不同的步骤中进行。不同的步骤在这里是指步骤(i)中的接触和还原的硫化物氧化细菌的氧化在两个不同的步骤中进行,并且因此在至少两个不同的容器或反应器中进行。尽管在这样的方法中,第一步骤中将发生大部分硫化物被氧化的硫化物氧化细菌转化,但不能排除的是当还原的硫化物氧化细菌在(ii)中被氧化时,部分所述反应也将发生。

[0026] 通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌,从而获得氧化的硫化物氧化细菌。该电化学电池可以是包含如上所述的阳极和阴极的任何电池。阳极和阴极可以存在于容器中的平板或者同轴管状部件形式存在。阳极和阴极也可以包含在单个管状部件中,其中优选阳极在其外部而阴极在其内部。可以放置一个或多个此类管,使得在其外部的阳极可以接触所述还原的硫化物氧化细菌。包含该化合物的另一种溶液可以流动通过该管,该化合物将在阴极处进行先前提到的电化学反应。甚至可以设想将这些管放置在气体洗涤器(scrubber)中,在其中含硫化氢的气体与包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液接触。在该洗涤器中,任何还原的硫化物氧化细菌都能够原位再生,从而获得包含硫化物和氧化的硫化物氧化细菌的加载水溶液和具有较低硫化氢含量的气体。

[0027] 如果在(ii)中没有获得期望程度的硫化物氧化细菌的再生,则通过与例如氧气或硝酸盐直接接触来氧化残留的还原硫化物氧化细菌可以是有利的。尽管本发明的一些优点随后将减少,但其仍然导致一种方法,该方法总体上不具有高的化学硫代硫酸盐和生物硫酸盐产生(如在现有技术方法中)并且其可以回收能量。因此,适当地,通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化一部分所述还原的硫化物氧化细菌,以获得氧化的硫化物氧化细菌,以及通过使还原的硫化物氧化细菌与氧气或硝酸盐直接接触来氧化另一部分所述还原的硫化物氧化细菌,从而实现期望程度的硫化物氧化细菌的再生。

[0028] 硫化物水溶液可以是在水溶液中的溶解硫化氢。硫化氢主要为硫化物和一些硫化物、多硫化物和/或溶解的硫化氢的形式。该水溶液可以例如是废碱液或用于从酸性气流中吸收硫化氢或其它还原的硫化物的碱性吸收溶液。作为替代,包含硫化物的水溶液可以通过喷射器将高浓度或基本上纯的硫化氢气体中的硫化氢溶解于水溶液中而得到的硫化物溶液。

[0029] 优选地,包含硫化物的水溶液是在酸性气流的处理中获得的包含硫化物的液体碱性吸收剂。适宜地,通过使包含硫化物(包括硫化氢)的气流与液体碱性吸收剂在吸收塔中逆流接触来获得该水溶液。优选地,液体碱性吸收剂包含在步骤(ii)中获得的氧化的硫化物氧化细菌。因为氧化的硫化物氧化细菌吸收和/或氧化溶解的硫化物,所以较大的驱动力导致硫化氢被吸收到包含这样的氧化的硫化物氧化细菌的水溶液中。适宜地,在厌氧条件下进行该吸收。因此,酸性气体(sour gas)优选不含任何显著量的氧气。如果这些细菌作为碱性吸收剂的一部分存在,则在吸收期间可能已经发生了接触(i)。

[0030] 在(i)中,水溶液中的硫化物浓度并不关键。可以使用硫化物浓度(以硫表示)高达20克/升或更高的溶液。在此计算中,还包括已被硫化物氧化细菌吸收的硫。优选地,水溶液中的硫化物浓度在100mg/L至15g/L的范围内,更优选150mg/L至10g/L。

[0031] 包含硫化物的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌的接触(i)在厌氧条件下进行。厌氧条件是指不存在分子氧。在这样的接触期间不供应分子氧和/或不存在分子氧。优选地,这样的接触在不存在其它氧化剂例如硝酸盐的情况下进行。厌氧条件在这里是指“不存在分子氧”,其中水溶液中的分子氧的浓度为至多1 μ M,更优选为至多0.1 μ M。

[0032] 硫化物氧化细菌可以是任何硫化物氧化细菌,优选地,所述硫化物氧化细菌是以下菌株之一:卤硫杆菌属(Halothiobacillus)、硫碱微菌属(Thioalkalimicrobium)、硫碱螺旋菌属(Thioalkalispira)、硫碱杆菌属(Thioalkalibacter)、硫碱弧菌属(Thioalkalivibrio)、碱湖生菌属(Alkalilimnicola)和相关细菌。这些嗜盐嗜碱的硫化物氧化细菌适用于该方法。细菌可以原样使用,即可以作为水溶液中的浮游细胞形式存在,或者可以承载在分散的载体上。

[0033] 包含硫化物的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌的接触(i)可以在适合于将硫化物生物氧化成单质硫的关于温度、压力和水力停留时间的任何合适的条件下进行。优选地,温度在10-60 $^{\circ}$ C的范围内,更优选地在20-40 $^{\circ}$ C的范围内。压力适宜地在0-100巴的范围内,更优选在大气压至80巴的范围内。水溶液的pH适宜地在7-10的范围内,更优选在7.5-9.5的范围内。以阳离子的摩尔浓度表示的(优选以钠和/或钾的总阳离子摩尔浓度表示的)水溶液的盐度优选为0.3-4M,更优选为0.5-1.5M。该水溶液可包含几种不同化合物的痕量化合物,例如铁、铜或锌,作为硫化物氧化细菌的营养物。在连续方法情形中的停留时间或者在分批方法中的接触时间优选为至少3分钟,更优选为至少5分钟,更优选为至少10分钟。最大停留时间并不关键,但是出于实际原因,停留时间优选为至多2小时,更优选为至多1小时。

[0034] 优选地,作为全部硫化物氧化细菌的一部分的氮与硫化物总量的重量比为至少0.1mgN/mg硫化物,优选为至少0.5mgN/mg硫化物,更优选为至少0.7mgN/mg硫化物。

[0035] 当包含硫化物的水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触时,在(i)中获得的包含还原的硫化物氧化细菌的水溶液也将包含单质硫。可以在(ii)中的还原硫化物氧化细菌的氧化之前、期间或之后将单质硫从水溶液中分离出来。单质硫也可沉积在阳极上。沉积的单质硫可以任选地在不存在水溶液的情况下简单地从阳极分离。

[0036] 本发明还可有利地用于改进通过利用氧化的硫化物氧化细菌将硫化物转化为单质硫的现有方法。在此类已知方法中,典型通过使还原的氧化硫化物氧化细菌与分子氧接触来进行使用过的并因此还原的硫化物氧化细菌的再生。典型通过使含硫化氢的气体与包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液接触来吸收硫化物。该吸收步骤也在下面进行描述。在再生步骤中制备用于该吸收的水溶液。发现所述水溶液可能仍然包含一些还原的硫化物氧化细菌。如上所述,通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化这些残留的还原硫化物氧化细菌,随后在吸收步骤中使用该溶液,获得了包含更高水平的氧化的硫化物氧化细菌的水溶液。发现这样的溶液能更有效地吸收硫化氢。可以容易地将这样的涉及使电子转移到电化学电池的阳极的额外步骤添加到现有方法中。因此,本发明还涉及通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌以改善在硫化氢吸收过程中吸收包含氧化的硫化物氧化细菌和还原的硫化物氧化细菌的水溶液的硫化氢的效率的方法。

[0037] 优选地,还可以作为如下所述的用以处理含硫化氢的气体的方法的一部分来进行上述方法。因此,本发明还涉及一种处理含硫化氢的气体的方法,该方法包括以下步骤:

[0038] (a) 使含硫化氢的气体与包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液接触,从而获得包含硫化氢和氧化的硫化物氧化细菌的加载水溶液以及具有较低的硫化氢含量的气体,

[0039] (b) 在厌氧条件下使包含硫化氢的加载水溶液与氧化的硫化物氧化细菌接触,其中产生单质硫并且获得还原的硫化物氧化细菌,和

[0040] (c) 通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌,从而获得氧化的硫化物氧化细菌,以再次用于步骤(a)中,和

[0041] (d) 从步骤(a) - (c)的任何步骤中获得的水溶液中分离出单质硫。

[0042] 步骤(a)可以通过用于吸收硫化氢的公知方法进行。气体温度可以在0-100°C的范围内,优选在20-80°C的范围内,更优选在25-50°C的范围内,并且压力在0-100巴的范围内,优选为大气压至80巴。液体碱性吸收剂可以是已知适用于吸收硫化氢(即已知会溶解硫化物)的任何液体碱性吸收剂。合适的液体碱性吸收剂的实例为碳酸盐、碳酸氢盐和/或磷酸盐的溶液,更优选为包含碳酸盐和碳酸氢盐的缓冲溶液。特别优选为包含碳酸钠或碳酸钾和碳酸氢钠或碳酸氢钾的缓冲溶液,更特别为包含碳酸钠和碳酸氢钠的缓冲溶液。供至吸收塔上部的液体碱性吸收剂的pH优选在7-10的范围内,更优选在7.5-9.5的范围内。

[0043] 优选地,这样的吸收在吸收塔中进行,其中使含硫化氢的气流在吸收塔中与步骤(c)中获得的全部或优选部分液体流出物接触。步骤(a)优选在厌氧条件下进行,并且在进行步骤(a)时还可以获得一些单质硫和还原的硫化物氧化细菌。在步骤(b)中,可获得包含还原的硫化物氧化细菌的液体流出物,该液体流出物在步骤(c)中被氧化。将步骤(c)中获得的部分液体流出物再循环到步骤(b)。步骤(c)的液体流出物在再循环到吸收塔和/或步骤(b)之前,可以进行步骤(d)。可以清除步骤(d)中获得的部分流出物,该流出物贫含单质硫。优选地,从步骤(c)中获得的水溶液中分离出单质硫,从而获得单质硫和贫含单质硫的水溶液。这种主要包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液也可以包含一些还原的硫化物氧化细菌。为了也氧化尽可能多的这些剩余的还原的硫化物氧化细菌,优选在步骤(a)中使用该水溶液之前,在单独的步骤(e)中通过使电子转移到电化学电池的阳极来氧化所述还原的硫化物氧化细菌。

[0044] 优选地,按照如上所述的根据本发明的方法的描述进行步骤(b)、(c)和(e)。

[0045] 下面将通过图1来说明本发明。图1示出了含硫化氢的天然气(1)在吸收塔(2)中与经由料流(3)送入塔(2)上端的包含氧化的硫化物氧化细菌(bac⁺)的碱性水溶液接触。获得包含硫化氢以及氧化的硫化物氧化细菌和还原的硫化物氧化细菌(bac⁺/bac⁻)的加载水溶液(4)作为底部料流,获得硫化氢含量较低的天然气(5)作为塔顶流出物。将加载的水溶液送至厌氧反应器(6),然后送至电化学电池(7)。在厌氧反应器(6)中,生成单质硫,并且所述氧化的硫化物氧化细菌(bac⁺)大多数将被转化为还原的硫化物氧化细菌(bac⁻)。在电化学电池(7)中,还原的硫化物氧化细菌(bac⁻)通过电子转移到阳极(8)而被氧化。获得氧化的硫化物氧化细菌(bac⁺)。在电化学电池的阳极侧获得的液体流出物被部分地(经由料流(9))再循环到厌氧反应器(6),并且部分地经由料流(3)用作吸收剂。贫含单质硫的水溶液可以返回到电化学电池的阳极侧,或被加入料流(9)和/或料流(3)。在阳极(9)和阴极(11)之间产生电位以驱动阳极和阴极处的反应。在阳极(9)所在的空间和阴极(11)所在的空间之间放置离子选择膜(13)。在阴极(11)处制备氢气并作为料流(12)排出。在随后的步骤中氢气可以与二氧化碳反应以制备甲烷。该甲烷可与天然气流(5)合并。

[0046] 通过沉降从在阳极侧获得的液体流出物中分离出单质硫(10)(图1中未示出)。在电化学电池(7)中处理水溶液之前,也可以通过在单独的步骤(图1中未示出)中通过沉降从厌氧反应器(6)中获得的水溶液中分离出单质硫。图2中示出了优选的工艺线(line-up),其中这些沉降步骤被组合。图2的方法类似于图1的方法。区别在于,厌氧反应器(6)的含水流出物(14)被送至沉降步骤(15),其中单质硫(16)被分离。如图1所示,将贫含单质硫的流出物(17)送至电化学电池(7)的阳极侧,以获得水溶液(18),该水溶液也被送至沉降步骤(15)。在组合的沉降步骤(15)中,获得了贫含单质硫且包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液(19),并将其送至厌氧反应器(6)。随后从厌氧反应器(6)将料流(20)送至塔(2)的上端。这种线是有利的,因为它在很大程度上避免了电化学电池(7)中存在溶解的硫化物。因此,本发明还涉及一种方法,其中在组合沉降步骤中从步骤(b)中获得的水溶液和步骤(c)中获得的水溶液中分离出单质硫,从而获得单质硫和贫含单质硫且包含氧化的硫化物氧化细菌的水溶液。

[0047] 实施例1

[0048] 在三电极装置中进行了三个实验,将100ml如在W02015/114069中所述方法的厌氧反应器中获得的生物质浓度为80grN/L的还原的硫化物氧化细菌(bac⁻)的水溶液在所谓的三电极装置中在相对于Ag/AgCl为-0.1V、0V和0.1V的不同阳极电位下与作为阳极的石墨棒接触。使水溶液中的硫化物氧化细菌与硫化物接触,并且大多数硫化物氧化细菌是还原的硫化物氧化细菌(bac⁻)。

[0049] 对于单独培养基重复该实验。通过以10000rpm离心10分钟从水溶液中分离细菌来获得培养基。

[0050] 相对于Ag/AgCl为0.1V的结果如图3所示。图3示出,具有硫化物氧化细菌的水溶液(线a)比单独培养基(线b)产生更高的回收电荷,这表明电子存储在硫化物氧化细菌内部。从单独培养基产生小电流,这可能是痕量的硫化物的结果(电化学氧化)。从具有微生物的溶液中收获的总电荷为112mC,而相同体积的培养基仅产生13mC的电荷。这表明在硫化物氧化细菌内部存储了99mC的电荷。

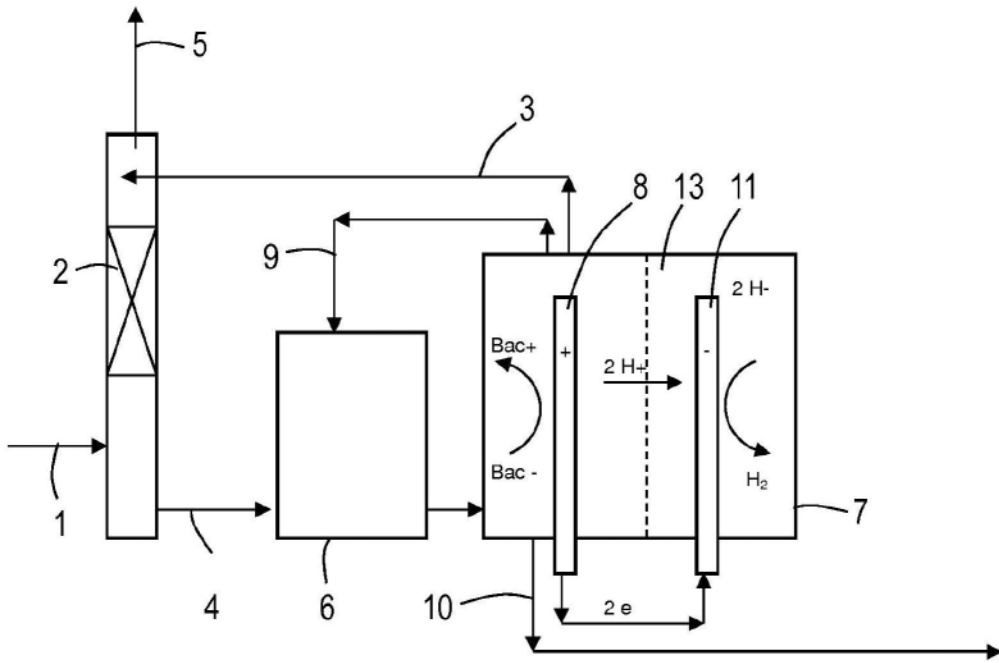


图1

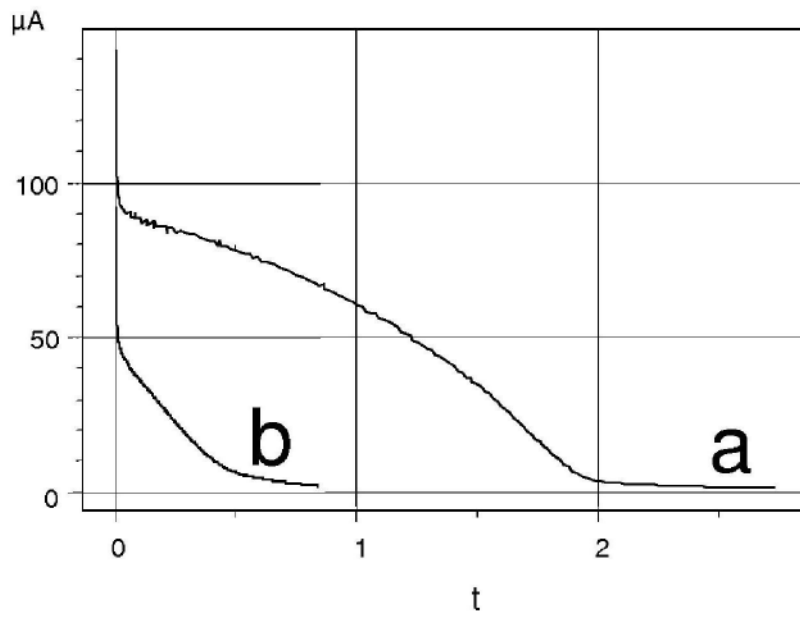


图2