

天然气生物脱硫技术及其研究进展

徐波^{1,2} 何金龙^{1,2} 黄黎明^{1,2} 刘其松^{1,2} 孙茹^{1,2}

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 2. 中国石油天然气集团公司高含硫气藏开采先导试验基地

徐波等. 天然气生物脱硫技术及其研究进展. 天然气工业, 2013, 33(1): 116-121.

摘要 生物脱硫具有净化水平高、流程简单、污染少、能耗低等特点,能有效缓解硫排放引发的环境问题。为此,回顾了生物脱硫技术的发展历程,阐述了天然气生物脱硫技术的基本原理和工艺流程,总结了其技术优势以及国内外应用的概况,重点介绍了中国石油西南油气田公司天然气研究院在生物脱硫工艺技术开发上所取得的一系列成果;形成了适用于高含硫环境下分离筛选脱硫微生物的专利技术;获得了性能优良、具有自主知识产权的天然气脱硫微生物菌种;完成了脱硫溶剂配方体系和菌种培养方案的研究;同时,建立了天然气生物脱硫实验室评价装置,通过关键参数控制及过程优化,使得脱硫效果有了显著提升。最后指出了天然气生物脱硫技术的发展方向:①利用现代生物技术,提高脱硫菌种的性能;②应用流体研究技术,开发高效生物反应器;③完善配套技术研究,真正实现零排放;④优势互补,与现有工艺相结合。

关键词 天然气净化 石化微生物 生物脱硫 生物反应器 硫排放 进展 发展方向 中国石油西南油气田公司

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2013.01.020

Bioesulfurization in natural gas sweetening process and its research progress

Xu Bo, He Jinlong, Huang Liming, Liu Qisong, Sun Ru

(1. Natural Gas Research Institute of Southwest Oil & Gasfield Company, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610051, China; 2. Pilot Test Base of Recovery and Production of High-sulfur Gas Reservoirs, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610213, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 33, ISSUE 1, pp.116-121, 1/25/2013. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: The bioesulfurization in natural gas sweetening process has such advantages as a high level of gas purification, a simple workflow, less pollution, low energy consumption, etc. and the most important of all, it can help mitigate the risk in environment pollution caused by sulfur emission. In view of this, after an overview of the history of bioesulfurization technology, this paper elaborates its basic principles and workflow. Then based on a brief summary of its technical superiority and its application at home and abroad, this paper presents in detail the achievements in this domain made by the Natural Gas Research Institute of PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company. (1) It is patented separating and screening the microbes for desulfurization. (2) The mixed anaerobic bacteria with favorable performance are obtained with independent intellectual property rights. (3) The studies on the formula system of desulfurization solvents and strains cultivating schemes have been completed. (4) An experimental evaluation unit is established for bioesulfurization, on this basis, the key parameters are as well controlled as the process is optimized, thereby the sulfurization result will be improved to a high level. In the end, this paper points out the developing trend of the bioesulfurization in natural gas sweetening process. First, the performance of sulfurization strains will be improved by use of modern biological technology. Second, fluid technology research will be adopted to develop a highly efficient bioreactor. Third, zero emission will be ultimately achieved by implementing the supporting technology research. Last, complementing each other's advantages, the current technology will be highly improved.

Key words: natural gas sweetening, petrochemical microbes, bioesulfurization, bioreactor, sulfur emission, advance, developing trend, Petrochina Southwest Oil & Gasfield Company

作者简介:徐波,1977年生,高级工程师,博士;2009年毕业于浙江大学并获博士学位;主要从事天然气生物脱硫研究工作。地址:(610213)四川省成都市双流县华阳镇天研路218号。电话:18980708145。E-mail:xu_h@petrochina.com.cn

早在 20 世纪 50 年代, Leathen 及 Temple 等就发现某些种类的细菌与煤炭中二硫化铁(FeS_2)的氧化有关, 并从煤矿坑的污水中分离出氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)。Baalsrud 等发现了硫杆菌属的脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)能够直接以 H_2S 为能源进行生长。随后人们又发现了排硫硫杆菌(*T. thio-parus*)等同样具有这个能力。1957 年, Paneray 撰写的《利用土壤微生物处理 H_2S 废气》发明专利问世。从此以后, 国内外开展了许多生物脱硫方面的基础性研究工作, 在脱硫机理、菌种筛选培育、反应器设计开发等方面都取得了很多有价值的研究成果^[1-5], 并进行了半工业性试验。然而, 当时这些发现和成果并未引起足够重视。直到 20 世纪 80 年代, 由于世界范围的 SO_2 污染和酸雨问题日益严重, 各个国家才逐渐开始重视生物脱硫有关技术的研究开发。生物脱硫具有净化水平高、流程简单、污染少、能耗低等特点, 能有效缓解硫排放引发的环境问题^[6-9]。近年来, 欧洲国家、美国、日本等发达国家纷纷开展了生物脱硫技术的研究, 重点开发生物脱硫工艺技术与相关配套设备, 积累了丰富的实验与现场工程应用经验, 成立了完善的生物脱硫研发团体和应用推广公司, 使生物脱硫技术得到了快速的发展^[10-12]。

1 天然气生物脱硫技术概述

生物脱硫, 又称生物催化剂脱硫 (Biocatalytic Desulfurization, BDS), 是一种在常温常压下利用需氧、厌氧菌去除含硫化合物的一种新技术^[13-15]。在国内外大力提倡低碳经济和日益严格环保排放要求的趋势下, 天然气生物脱硫作为一种新的天然气净化手段, 其优势进一步凸显, 具有广阔的发展空间和良好的应用前景^[16-19]。

天然气生物脱硫技术主要特点有^[20-23]: ①净化水平高, 净化气中 H_2S 的含量可控制在 $4 \text{ g}/\text{m}^3$ 以下; ②装置设备简单, 没有复杂的控制回路, 在吸收单元后没有游离的 H_2S 存在, 操作安全, 易于管理; ③运行费用低, 在中低潜硫量天然气处理中, 经济效益明显; ④环境友好, 没有大量的废液外排, 不需要将燃料气中分离出的 H_2S 焚烧为 SO_2 , 几乎实现硫的零排放; ⑤操作弹性好, 脱硫菌可根据原料气中 H_2S 浓度波动自动调节生长速率, 适用于不同 H_2S 浓度的天然气净化。

目前, 以 Shell-Paques 工艺为代表的生物脱硫技术在世界范围内拥有 100 余套商业化装置, 分布在炼油、化工、天然气、矿业、造纸和沼气等工业领域, 直接应用于天然气净化的装置共有 14 套, 其中 7 套已成功

用于现场处理, 另有 7 套处于设计及建造阶段。2002 年, 用于处理天然气的首套商业化生物脱硫装置在加拿大的 Bantry 开车运营。2004 年, 第 2 套生物脱硫装置在加拿大投入运行, 气液分离设备安装到位之后, 该装置实现全面稳定运行。美国现有 2 套用于处理高压天然气的生物脱硫装置, 第 1 套装置在 2004 年末开车运行, 第 2 套装置在 2005 年 5 月投入使用。

2 生物脱硫工艺开发研究进展

中国石油西南油气田公司天然气研究院(以下简称天然气研究院)于 2009 年开始了天然气生物脱硫技术研究, 重点进行了脱硫菌种的筛选和改良、溶液体系的开发、工艺过程设计与优化等相关研究工作, 取得了良好的研究成果。

2.1 脱硫菌种的成功开发

根据脱硫微生物生理生化性质, 通过特殊的菌种分离培养技术, 获得多株在富硫环境中生长的微生物, 形成了复杂环境中快速筛选菌种的专利技术; 应用现代基因工程技术, 在 1 年时间内完成了微生物在自然界上百年的进化历程, 获得了多种不同种类的脱硫微生物。优良菌种已在国家菌种保藏中心备案, 并已申请专利保护。其形态如图 1 所示。

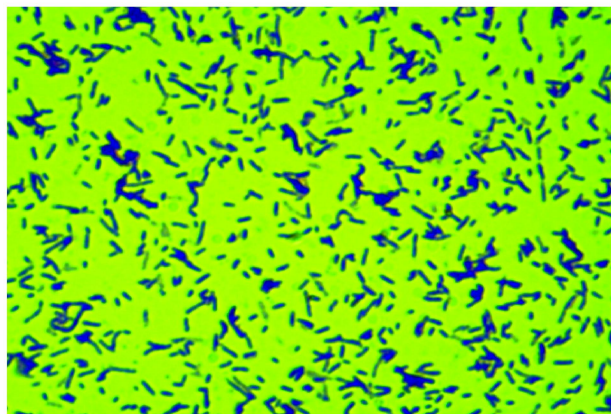


图 1 菌种在显微镜下的形态图(放大 1 000 倍)

2.2 溶液体系的研究

利用计算机辅助设计, 采用表面响应法快速筛选微生物能够利用的营养成分, 确定脱硫微生物的所需的营养物种类; 采用中心组合设计方法优化培养基中主要化学品的组成(图 2、3)。利用 Design-Expert 软件筛选显著变量, 建立回归方程, 由回归方程对菌种生长能力进行预测, 并得到最优培养基组成。同时应用单因素实验筛选生长因子及微量元素, 形成了完整的培养基配方。

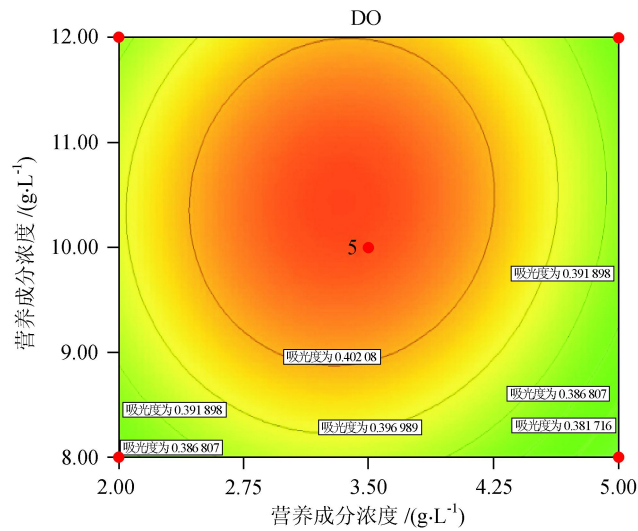


图 2 培养基优化的等值线图

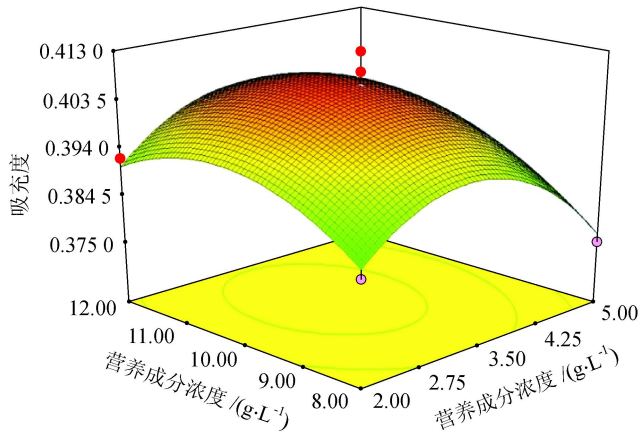


图 3 培养基优化的二次曲面图

2.3 室内工艺评价装置的设计及工艺过程研究

为了进一步评价脱硫微生物工业应用的可能性,天然气研究院自主设计开发了天然气生物脱硫的工艺流程,建立了工艺评价装置和数据在线采集系统,利用该平台获得了 21 项关键运转参数,为下一步工程放大和现场过程控制开发研究奠定了基础。

2.4 生物硫磺性质的考察

生物硫磺的生成机理和化学硫磺的生成机理不同^[23],微生物通过自身特殊代谢过程,将生成的硫磺排出体外,同时又和微生物包裹在一起,因而硫磺在溶液中以乳浊液的形式存在,具有亲水性(图 4)。通过实验测定了生物硫磺的密度、黏度和粒径等物化指标,为生物硫磺后期处理方法的选择提供了重要参考依据。

通过室内研究,天然气研究院已形成了适用于高含硫环境下分离筛选脱硫微生物的专利技术,获得了



图 4 生物硫磺的形态图

性能优良、具有自主知识产权的天然气脱硫微生物菌种,完成了脱硫溶剂配方体系和菌种培养方案的研究,同时建立了天然气生物脱硫的实验室评价装置,通过关键参数控制及过程优化,使得脱硫效果有了显著提升。目前正着手将该室内研究成果进行现场中间放大试验,在实际工况条件下进行验证,确定溶剂适宜的工艺操作参数,为工业应用提供依据。

3 天然气生物脱硫技术发展方向及前景分析

3.1 天然气生物脱硫技术发展方向

尽管生物脱硫技术具有诱人的工业应用前景,但技术总体上还处于研究开发阶段,目前仍然面临许多挑战。天然气生物脱硫技术从简单的沼气脱硫处理、含硫污水处理技术发展到今天形成天然气生物脱硫现场应用装置不过 10 余年的时间。从最初的低含硫天然气处理到高含硫天然气处理,从低压天然气处理到高压天然气处理,从单一生物工艺到与组合工艺,生物脱硫技术一直处于不断发展和完善过程。目前生物脱硫工艺在油气生产领域还未形成大规模的应用,从技术本身而言,天然气生物脱硫工艺还存在一些亟待解决的问题,如生物脱硫反应速率低、硫酸盐累积、生物硫磺的后续处理等。随着现代生物技术的发展、脱硫模型的建立和完善、生物反应器开发研究的进步,今后天然生物脱硫技术主要有以下发展方向。

3.1.1 利用现代生物技术,提高脱硫菌种的性能

脱硫菌种是生物脱硫的核心环节和重要影响因素。深入开展脱硫菌种遗传背景的研究,确定与脱硫性状相关的基因片段,通过分子克隆构建出工况适应能力强、脱硫效率高、对营养成分需求低的脱硫工程菌,同时对现有脱硫菌种采用分子进化、基因过量表达和基因调控等方法进一步提高菌种的作用能力和对工

况的适应能力^[24-26]。另一方面,着眼于实际应用,重视混合菌种的有效应用以及耐盐耐压微生物的筛选,从深海、盐湖等极端环境中筛选性能优良的自然界脱硫菌种,如果能够筛选底物适应范围更广的微生物,可能将研发出一系列更具有经济环保优势、可替代或者完善现有脱硫工艺的生物脱硫技术。

3.1.2 应用流体研究技术,开发高效生物反应器

生物反应器是生物脱硫工艺的重心,它影响着整个脱硫工艺的运行效果^[6, 27-29]。利用计算机模拟及相关流体计算软件,通过冷模和热模实验相结合的方式,对反应器中化学反应速率、空气分布特征、流体回流速率、硫磺沉降及粒径分布等进行理论分析,优化反应器结构,重点对空气分布器进行精细化设计,防止空气在反应器局部区域将硫化物过度氧化形成硫酸盐;构建恰当的硫磺沉降区域,使得粒径极小的生物硫磺能及时沉降的同时,减少因硫磺沉降引发的脱硫细菌流失物;开发新型填料作为菌种的载体,以扰动的方式加快气液间的传质过程,同时可对脱硫菌种进行固定化,提高菌种利用率。

3.1.3 完善配套技术研究,真正实现零排放

通过技术研发和产品升级,彻底解决长周期运作中脱硫溶液及脱硫副产物的排放问题,实现真正意义的零污染、零排放。对于脱硫过程中产生的部分离子累积的问题,一方面通过控制反应条件、减少副产物的生成来提高硫磺的转化率;另一方面,对于不可避免的离子富集,比如钠离子、硫酸根离子,可根据处理规模的不同和现场处理配套设施的差异,开发出不同外排水回用处理工艺。对于外排水量不大的情况,可采用吸附或者膜交换的方式予以脱除;对于外排水量较大的情况,可采用浓缩结晶的方式,以化学产品的方式将其回收利用。

3.1.4 优势互补,与现有工艺相结合

提倡天然气生物脱硫技术,并不是否定或放弃了以前的天然气脱硫工艺,根据具体情况也可采用天然气生物脱硫工艺+原有天然气脱硫工艺组合的新工艺,实现优势互补,以求达到更好的脱硫效果,实现新突破。生物脱硫的明显特征就是环境友好、化学品消耗低,现有液相脱硫技术,比如络合铁氧化法的优势在于反应速度快,其缺点在于化学品容易降解、消耗较快,造成运行成本上升,同时生成的硫磺容易导致堵塞。如果通过技术研发,将二者结合,通过生物菌种加快铁离子的再生速度,既可以减少络合剂和空气的消耗量,同时使得生成的硫磺具有一定的亲水性,缓解或者彻底解决疏水性硫磺在管道中造成堵塞的问题。

3.2 天然气生物脱硫技术应用前景分析

3.2.1 环保排放压力加大,促使天然气脱硫技术升级换代

硫化物对环境的污染是众所周知的,它是产生酸雨的罪魁祸首,世界各国对硫排放的限制越来越严格。我国在1997年实施的GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》即将修订,更为严格的排放标准让包括中国石油天然气集团公司在内的部分生产企业倍感压力。寻求净化水平更高、对环境更友好的绿色天然气净化技术已经成为了能源产业发展的迫切需求。从脱硫效果和环保性等方面进行综合考察,天然气生物脱硫技术可实现废弃物资源利用化,具有净化水平高、流程简单和能耗低等特点,比常规天然气脱硫技术进一步减少了脱硫的二次污染,能有效缓解硫排放引发的环境问题,因此,具有广阔的应用前景和良好的发展空间。

3.2.2 应用领域广,与现有工艺结合可实现优势互补

当原料气中硫化氢的含量有较大波动的时候,脱硫微生物可根据环境中硫化物浓度的变化情况来调节生长速度和对营养物质的摄取,因此,天然气生物脱硫操作弹性高,适用范围广。同时,该工艺流程所涉及的装置设备简单,所需配套工程少,净化水平很高,能够和现有天然气处理工艺或者已运行但未能达到排放标准的处理装置联用,形成新的组合工艺(图5)。

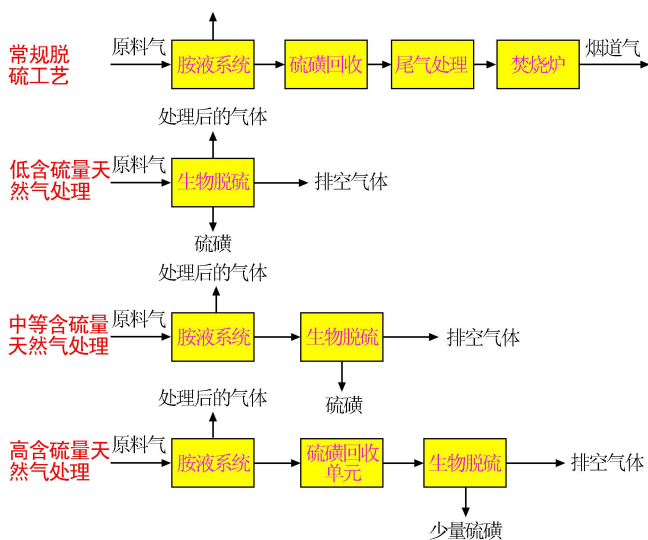


图5 生物脱硫工艺的应用图

目前国内外在天然气净化中应用最为广泛的是胺法+克劳斯的常规脱硫流程,可分为4个操作单位:胺液系统、硫磺回收单元、尾气处理以及焚烧段。相比其他技术而言,这个工艺在天然气含硫量大的时候,经济效

果越显著,但对中低含硫量天然气处理而言,其投资和运行成本相对较高。同时,当原料气的气质条件波动较大时,后面的硫磺回收单元运行很容易不稳定。因此,天然气生物脱硫技术以其技术优势,对常规天然气脱硫工艺进行取代或者简化,可以形成一系列针对不同含硫天然气处理规模的新净化组合工艺。比如在低含硫量天然气处理时,可用1个生物脱硫单位取代上述常规脱硫流程的4个单位,在保持很高净化水平的同时,减少了设备投资和运行成本。在中等含硫量天然气处理时,保留胺液吸收系统,以生物脱硫作为硫磺回收单元,这种方式所取得的硫磺纯度不高,需要二次加工,但其投资规模和运行成本会有所下降。在高含硫量天然气处理时,保留硫磺回收单元,在其后接上生物脱硫来代替现有的尾气处理和焚烧单元,通过增加硫酸盐还原菌来实现尾气的净化。在环保排放标准更加苛刻的情况下,这一工艺具有较大的应用前景。

3.2.3 中低含硫量天然气处理时,经济技术优势明显

随着社会、经济的快速发展,天然气需求急剧攀升,在能源结构中的比例迅速增加。因此,越来越多的中低含硫量天然气被纳入开发利用的范畴,寻求一种更为经济有效的天然气脱硫处理方法成为发展的客观需要。从经济指标和处理效果综合评定来看,在天然气含硫量小于0.1 t/d时,天然气净化采用干法脱硫较为适合;天然气含硫量大于10 t/d时,天然气净化采用胺法+克劳斯工艺才能充分体现经济效益;天然气含硫量居于二者之间时,目前在国内外较为理想的天然气净化方式往往采用液相氧化还原脱硫技术。然而液相氧化还原技术的主要缺点在于化学品消耗高、容易发生硫堵,并且还有工业废液的产生,造成操作成本的增加。与之相比,天然气生物脱硫工艺刚好弥补了上述不足,其吸收过程消耗的碱,通过微生物催化作用在生物反应器中得以恢复,降低了化学品的消耗;生成的硫磺具有亲水性,不易造成硫堵,亲水性的硫磺还可做农业化肥和杀虫剂,提高了附加值。

3.2.4 配套设施少,适合于边远分散井的试采作业

目前,我国已有越来越多的分散含硫天然气需要处理。作为解决边远分散含硫气处理的补充手段,特别是在新区块气藏储量难以明确的情况下,选择易于搬迁、配套公用工程少的天然气生物脱硫技术进行试采作业具有诸多优势。通过关键设备拆分,车载移动,现场搭建方式,可在试采过程中创造性地实现方便快捷的移动式脱硫。

4 结束语

伴随国内外能源短缺和低碳环保的发展趋势,天

然气生物脱硫技术的优势变得更加明显,能够满足新环保法规对硫排放限制要求的同时,在经济上也具有竞争力。随着生物脱硫技术的不断发展和完善,综合性天然气净化工艺成为天然气净化技术发展的必然趋势,不久的将来就能看到天然气净化领域中生物脱硫技术的广泛应用。

参 考 文 献

- [1] XU P, FENG J, YU B, et al. Recent developments in bidesulfurization of fossil fuels[J]. *Biotechnology in China*, 2009, 113: 255-274.
- [2] Li Yuguang, GAO Hongshuai, LI Wangliang, et al. In situ magnetic separation and immobilization of dibenzothiophene - desulfurizing bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5092-5096.
- [3] GUNAM I B W, YAKU Y, HIRANO M, et al. Biodesulfurization of alkylated forms of dibenzothiophene and benzothiophene by sphingomonas subarctica T7b[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 101(4): 322-327.
- [4] Ma Cuiqing, Feng Jinhui, Zeng Yiyong, et al. Methods for the preparation of a biodesulfurization biocatalyst using *Rhodococcus* sp. [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 165-169.
- [5] Li Fuli, Xu Ping, Feng Jinhui, et al. Microbial desulfurization of gasoline in a mycobacterium goodii X7B immobilized-cell system [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(1): 276-281.
- [6] ROOSTA A, JAHANMIRI A, MOWLA D, et al. Optimization of biological sulfide removal in a CSTR bioreactor [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2012, 35(6): 1005-1010.
- [7] KIMURA H. Hydrogen sulfide as a biological mediator [J]. *Antioxidants & Redox Signaling*, 2005, 7(5-6): 778-780.
- [8] Chen Fei, Yuan Yuexiang, Liu Xiaofeng, et al. Biological elimination of hydrogen sulfide [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2004, 10(2): 215-217.
- [9] CHUNG Y C, HO K L, TSENG C P. Hydrogen sulfide gas treatment by a chemical-biological process: Chemical absorption and biological oxidation steps [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2003, 38(5): 663-679.
- [10] ANNACHHATRE A P, SUKTRAKOOLVAIT S. Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor [J]. *Environmental Technology*, 2001, 22(6): 661-672.
- [11] EDWARDS K J, BOND P L, DRUSCHEL G K, et al. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: Lessons from Iron Mountain California [J]. *Chemical Geology*, 2000, 169(3-4): 383-397.
- [12] COPINI C F M, JANSSEN G H R, BUISMAN C J N, et

- al. Recovery of sulfides from sulfate-containing bleed streams using a biological process [M/OL]// Lead-Zinc 2000 (Electronic Format), 08101/2000;891-901.
- [13] 马艳,刘成,邹少兰,等.石油微生物脱硫的研究进展[J].工业微生物,2007,37(2):57-63.
MA Yan, LIU Cheng, ZOU Shaolan, et al. The research progress of microbial desulfurization oil[J].Industrial Microorganism, 2007, 37(2):57-63.
- [14] 罗明芳,高红帅,李玉光,等.油品固定化细胞脱硫研究进展[J].化工进展,2009,28(11):1986-1990.
LUO Mingfang, GAO Hongshuai, LI Yuguang, et al. Immobilized cells oil desulfurization research progress[J]. Chemical Progress, 2009, 28(11):1986-1990.
- [15] 侯杰.石油工业中的脱硫技术[J].化学工程与装备,2009(4):98-99.
HOU Jie. The oil industry of desulfurization technology [J]. Chemical Engineering and Equipment, 2009 (4):98-99.
- [16] 汪家铭. Shell-Paques 生物脱硫技术及其应用[J].化工科技市场,2009,32(11):29-32.
WANG Jiameg. Shell-Paques biological desulfurization technology and its application [J]. Chemical Technology Market, 2009, 32(11):29-32.
- [17] 何金龙,熊钢.川渝气田天然气净化技术的进步与发展方向[J].石油与天然气化工,2008(增刊1):112-120.
HE Jinlong, XIONG Gang. Natural gas gas purification technology progress and development direction in Sichuan and Chongqing gas fields[J]. Oil and Natural Gas Chemical Industry, 2008(s1):112-120.
- [18] 沈齐英,赵锁奇.石油产品生物脱硫技术现状[J].北京石油化工学院学报,2007,15(4):32-37.
SHEN Qiying, ZHAO Suoqi. Petroleum products biological desulfurization technology present situation[J]. Beijing Petroleum Chemical Industry University, 2007, 15(4):32-37.
- [19] AMIRFAKHRI J, VOSSOUGH M, SOLTANIEH M. Assessment of desulfurization of natural gas by chemoautotrophic bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006, 45(3):232-237.
- [20] TANG K, BASKARAN V, NEMAT M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries[J]. Biochemical Engineering Journal, 2009, 44(1):73-94.
- [21] HENSHAW P F, BEWTRA J K, BISWAS N. Biological conversion of sulfide to elemental sulfur[J]. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 1998, 5(4):202-210.
- [22] 涂彦.微生物脱硫技术在天然气净化中的应用[J].石油与天然气化工,2003,32(2):97-98.
TU Yan. Microbial desulfurization technology in the application of natural gas purification[J]. Oil and Natural Gas Chemical Industry, 2003, 32(2):97-98.
- [23] 张庆国,赵会军,班兴安,等. Bio-SR 工艺用于天然气脱硫的研究[J].天然气化工: C1 化学与化工, 2008(1):43-46.
ZHANG Qinguo, ZHAO Huijun, Ban Xingan, et al. Bio-SR process used for natural gas desulfurization research [J]. Natural Gas Chemical Industry: C1 Chemistry and Chemical, 2008(1):43-46.
- [24] KENNES C, RENE E R, VEIGA M C. Bioprocesses for air pollution control[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, 84(10):1419-1436.
- [25] BUSCA G, BERARDINELLI S, RESINI C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3):265-288.
- [26] YIN J, CHEN Y X, LIU H, et al. Preliminary application of PCR-DGGE to analyzing microbial diversity in biofilters treating air loaded with ammonia[J]. Huan Jin Ke Xue, 2004, 25(6):11-15.
- [27] LUVSANJAMBA M, KUMAR A, LANGENHOVE H V. Removal of dimethyl sulfide in a thermophilic membrane bioreactor[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008, 83(9):1218-1225.
- [28] POTIVICHAYANON S, POKETHITIYOOK P, KRU-ATRACHUE M. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(3):708-715.
- [29] Liu Bo, Zhao Yongjun, Wu Wenfei, et al. Biodegradation of methanethiol-laden waste gas stream using a combined bioreactor system[J]. Environmental Engineering Science, 2010, 27(5):397-402.

(收稿日期 2012-11-20 编辑 何明)