[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 53/84
B01D 53/52 C02F 3/34
C01B 17/05

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00804659.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165365C

[22] 申请日 2000.3.8 [21] 申请号 00804659.X
[30] 优先权
[32] 1999. 3. 8 [33] NL [31] 1011490
[86] 国际申请 PCT/NL2000/000155 2000.3.8
[87] 国际公布 WO2000/053290 英 2000.9.14
[85] 进入国家阶段日期 2001.9.5
[71] 专利权人 帕克斯生物系统公司
地址 荷兰巴尔克
[72] 发明人 塞斯·扬·尼孔·布伊斯曼
阿尔贝特·约瑟夫·亨德里克·扬森
罗伯特·扬·范博德格拉文
审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 气体脱硫的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从气流中除去硫化氢的方法，其中通过水溶液将硫化氢从气相中洗涤出来，将水溶液中的硫化氢在一生物反应器中进行生物氧化以制得元素硫，且将该元素硫从水溶液中分离出来，其特征在于，将被处理的气流冷却的程度是使得至少有足够的水蒸气从所述气流中冷凝出来以补偿用于除去盐目的的排放液流。 这意味着，不需要供应水至该生物反应器中。 这个方法是特别适合于含有硫化氢的气流，该硫化氢是通过硫化合物的催化转化而得到的。

ISSN1008-4274

1、从气流中除去硫化氢的方法，其中通过水溶液将硫化氢从气相中洗涤出来，将水溶液中的硫化氢在一生物反应器中进行生物氧化以制得元素硫，且将该元素硫从水溶液中分离出来，其特征在于，将被处理的气流冷却，其程度是使得至少有足够的水蒸气从所述气流中冷凝出来以补偿用于除去盐目的的排放液流。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中在洗涤步骤之前，将气流在骤冷塔中冷却且将在骤冷塔中得到的冷凝水的至少一部分输送至生物反应器以补偿排放液流。

3、如权利要求 1 所述的方法，其中在洗涤步骤之前，将气流在骤冷塔中冷却至比生物反应器中的温度高的温度，以致于足够的水在洗涤步骤中冷凝以补偿排放液流。

4、如权利要求 1，2 或 3 所述的方法，其中硫化氢的洗涤的工艺条件是，使吸收了硫化氢的洗涤水溶液适合于生物氧化。

5、如权利要求 1，2 或 3 的方法，其中水溶液的电导率是在 10-100mS/cm 的范围内。

6、如权利要求 1，2 或 3 的方法，其中硫化氢是全部或部分地通过硫化合物的催化转变得到。

7、如权利要求 6 所述的方法，其中硫化合物是通过催化氢化转变。

8、如权利要求 7 所述的方法，其中硫化合物包含二氧化硫、三氧化硫、硫化羰、二硫化碳、硫醇和/或硫蒸汽。

9、如权利要求 6 所述的方法，其中硫化合物是通过催化水解转变。

10、如权利要求 9 所述的方法，其中硫化合物包含硫化羰、二硫化碳和硫醇。

11、如权利要求 1，2 或 3 所述的方法，其中从中分离出元素硫的水溶液被循环使用。

12、如权利要求 1，2 或 3 的方法，其中生物反应器的温度保持在不超过 65℃的值。

气体脱硫的方法

技术领域

本发明涉及一种从气流中除去硫化合物的方法。在该方法中，硫化合物首先是转变成硫化氢，且然后该硫化氢在水溶液中通过生物氧化转变成元素硫。

背景技术

至于说到石油和天然气（加工）工业，硫化合物属于可在废气中存在的最重要的污染物之列。它是一个以高浓度存在的污染物，且相对于这些化合物的排放立法是极其严格的。

因此，公知许多用于从气体中除去硫化合物的方法。最重要的方法之一是包括将硫化合物催化转变成元素硫。这个方法的主要优势是该元素硫是具有特定经济价值的一种产物。

用于将硫化合物，特别是硫化氢转变成元素硫的方法是最重要方法，是所谓的克劳斯方法。使用这种方法，可实现除去总硫量的约 95%。残余量的硫是以硫化合物的形式例如以 COS、CS_2、SO_2 和 SO_3 的形式包含在所谓的“克劳斯废气”（有时称作为“克劳斯尾气”）中，而且还有少量的气态元素硫（S_x）和硫醇（RSH）。

在其它方法中，可形成含硫气流，例如仍然含有上述不受欢迎的硫化合物的合成气或燃气。这些硫化合物经常是通过催化氢化或催化水解转变成硫化氢。

催化氢化这些化合物以制得硫化氢的实例是所谓的 SCOT 方法(谢尔克劳斯废气处理)。该方法转变在克劳斯方法的废气中存在的硫化合物。通常地，通过含胺溶液选择性地除去的、由此形成的硫化氢是循环至克劳斯反应器中以增长该反应器的效率。

甚至所述 SCOT 方法的废气也可含有痕量的硫组分，通常为痕量的 COS 和 CS_2。为了防止这些化合物的排放，这些方法通常包括一个后烧步骤，在该步骤中这些化合物是转变成 SO_2。

另外地，所述不受欢迎的硫化合物通过催化水解可转变成硫化氢。此种方法特别是在含有硫化羰的气流中使用。特性气相水解催化剂是基于硫化铜、氧化铬、氧化铬/氧化铝和铂。

在克劳斯废气中存在的硫化合物转变成硫化氢的方法的另一个实例是所谓的 Beavon 方法。这个方法是利用钼酸钴催化剂通过水解和氢化从克劳斯方法的废气除去硫化合物，其使得硫化羰、二硫化碳和其它硫化合物转变成硫化氢。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种将硫化氢转变成元素硫的方法，所述方法利用需氧细菌。结果，从催化还原步骤所得的 H_2S 将不循环至克劳斯反应器。特别是如果不能得到这类克劳斯装置，由此例如用所谓的独立式 SCOT 单元时，本申请是有利的。

本发明的另一个目的是以实现高效率的方式实施上述转变。

现在已发现从气流中除去硫化氢的方法，其中硫化氢通过水溶液从气相中洗涤出来，将水溶液中的硫化氢在一生物反应器中进行生物氧化以制得元素硫，且将该元素硫从水溶液中分离出来，其特征在于，将被处理的气流冷却，其程度是使得至少有足够的水蒸气从所述气流中冷凝出来以补偿用于除去盐目的的排放液流。这意味着，不需要供应水至该生物反应器，且甚至可能制得良好质量的水。

本发明的方法进一步提供了下列优势：

-使用本方法，可能从含有硫化氢的气流中以高产率得到元素硫。

-在气流中存在的任何 HCN 与元素硫反应以制得被生物降解的硫氰酸盐（SCN^-）。

-仍然存在于气流中的痕量其它硫化物甚至也被转变。

-该方法具有低的能量消耗。

-不要求昂贵的化学药品。

-该方法可以简单的方式操作。

附图说明

为清楚地说明本方法，附有下列附图：

图 1 显示了经生物制得的硫作为 PH 和温度的函数的衰减率。

图 2 显示了本发明的实施方案。

具体实施方式

优选的是，硫化氢是通过硫化合物的催化转化得到。

优选通过催化氢化将硫化合物转变成硫化氢。特别是当硫化合物包含二氧化硫（SO_2）、三氧化硫（SO_3）、硫化羰（COS）、二硫化碳（CS_2）和硫蒸汽（S_x）时，这个转变是合适的。优选地，在上述 SCOT 方法中通过氢化步骤将硫化合物转变成硫化氢。

另外地，硫化合物可通过催化水解转变成硫化氢。当气流含有硫化羰（COS）和可能含有二硫化碳（CS_2）和硫醇（RSH）时，催化水解是特别适合的。

将硫化氢生物氧化成元素硫是公知的。此种方法是例如见于 WO 96/30110 和 WO 92/10270。

设计用于 100 T/D（即吨/天）硫的克劳斯单元通常产生约 13,000m^3 (标准温度和压力)废气。在催化还原反应器中转变之后，根据上游克劳斯单元的效率，废气含有 2-8 T/D 硫。气体的约三分之一体积是水。根据催化剂和转变要求，气体的温度是 200-340℃。气体的露点的通常值是 65-75℃之间。这个气体必须被冷却至不再负面影响生物菌体反应器的温度。这个冷却步骤优选是在骤冷塔中进行，气流是与通过外冷却

器冷却的循环水流接触。如果可良好地使用气流，骤冷塔的上游可存在一个热回收锅炉。骤冷水系统的温度是25-65℃之间且优选是足够低以使得足够量的水冷凝以不再需要补充水。

骤冷塔用于冷却气体，由此防止了不需要的组分例如二氧化硫和氨水的过分吸收。由于上游设备的变化，这些组分可存在于气体中且对生物系统可具有负面效果。骤冷塔也可用于回收水。在骤冷塔中制得的水，在经过气流洗涤的一个简单步骤之后，是具有极好的质量且可用作锅炉的供给水或可储存作为储水池中的清洗水。

在生物系统中吸收的部分 H_2S 被氧化成硫酸盐。这是由于根据下式其被不受欢迎地氧化成最高态的硫：

$$S^0 + 1.5O_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

硫酸盐产量是从硫化物原料总量的约 3-10%。为防止反应器中介质的酸化，制得的硫酸盐需要被中和，例如用氢氧化钠或碳酸钠中和。形成的硫酸钠需要从系统中排放出来。本专利申请的本质是基于将酸气冷却至它的露点之下以致于形成足够的冷却水以补偿排放液流。

用于补充这个排放液流所需的补充水可从骤冷塔供给。也可能设定骤冷塔的温度为比生物反应器的温度更高的值，以致于足够量的水将在洗涤塔中冷凝。

如上所述，通过水溶液从气相中洗涤出硫化氢。这个步骤可在气体洗涤器中实施，在该洗涤器中气流和洗涤液之间实现了强烈的接触。

如果必要，可将洗涤液缓冲至6.0-10.0之间的PH值。

缓冲化合物必须被在氧化反应器中存在的细菌所承受。优选的缓冲化合物是碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐和它们的混合物，特别是碳酸钠和/或碳酸氢钠。缓冲化合物的浓度通常是设定为20和2000毫当量/升之间的值。如果碳酸钠是用作缓冲化合物，它的浓度优选也设定为15-25克/升。当本说明书中涉及碳酸氢盐和碳酸盐的浓度时，它们分别是以离子 HCO_3^- 和 CO_3^- 的重量的浓度表示。HCO_3^- 与 CO_3^- 的比率是依

赖于溶液的 PH，其反过来是通过被处理的气流的 CO_2 和 H_2S 的分压确定。

可在洗涤液离开气体洗涤器之后添加缓冲化合物，而且也可在它通过气体洗涤器之前进行添加。

冷却湿气是必须的，以致于在生物反应器中得到所需的温度。在生物反应器中悬浮液的所需平衡温度依赖于（1）微生物仍然是活性的温度，和（2）所形成的硫的化学稳定性。实验室研究表明，硫杆菌属在高达 70℃的温度下也能氧化硫化物。然而，在这些高温度下，所形成的硫将按照下列反应方程式相当程度地水解：

（1） $4S^0+4OH^-\rightarrow 2HS^-+S_2O_3^{2-}+H_2O$

另外，也可能按照下列方程式形成硫化物（HS^-）和硫酸盐（SO_4^{2-}）：

（2） $4S^0+5OH^-\rightarrow 3HS^-+SO_4^{2-}+H_2O$

用通过 THIOPAQ 反应器制得的、经生物制成的硫实施的实验室试验表明，主要形成硫化物(HS^-)和硫代硫酸盐($S_2O_3^{2-}$)，且因此假定反应（1）是主要发生的一个反应。

图 1 显示了生物制得的硫作为 PH 和温度的函数的衰减速率。由于制得的硫的化学稳定性随 PH 和温度的增长而降低，在生物反应器中的悬浮液的温度必须不超过 65℃。

如果洗涤液是在氧气存在下处理，作为将硫化物氧化为元素硫的细菌（此处称之为硫氧化细菌），公知用于此用途的自养需氧培养菌是能够适合的，例如硫杆菌属和硫微螺菌属中所述的那些。

对其中吸收了硫化氢的水溶液的电导率有利的是，电导率保持恒定。电导率是溶解盐的总量的量度。这主要相关于碳酸（氢）钠和硫酸钠。电导率应当控制在 10-100mS/cm 的范围之内，优选是在 40-70mS/cm 之间。

控制添加至洗涤液中的氧的量以致于确保吸收的硫化物的氧化主要得到元素硫。控制含硫废水的氧化的此种方法是描述在荷兰专利申请 8801009 中。

在氧化反应器中制成的硫得到一硫悬浮液，其被排出掉。这个悬浮液的硫是通过过滤、离心、凝析、沉降等从水溶液中分离出来。在分离之后，可通过干燥和可能的纯化而进一步处理硫，且被再利用。剩余的液体可再用作洗涤液。

被证实有利的是，不是排出所有的硫且排出步骤可间断或部分地实施，由此制得仍然含有硫的洗涤液。在洗涤液中的硫浓度通常是保持在 0.1-50 克/升之间，优选是 1-50 克/升，更优选是 5-50 克/升（1-5 重量%）之间。更具体地说，控制硫分离的百分比是使得尽可能多地再使用硫。当排出的硫被处理时，如果必要，回收的液体可添加至洗涤液中。

除了硫化氢之外，气体还可包含氰化氢气体（HCN）。特别是在 HCN 用作为气体中的成分的情况下，在洗涤液中的元素硫是有利的。由此将对大多数细菌有毒性的氰化物转变成毒性小得多的硫氰酸盐，该硫氰酸盐随后被生物和/或化学分解。最后，将 HCN 转变成二氧化碳和硝酸盐。

当清洗近似为大气压力的气体时，在 PH 为约 8.5 的所用洗涤液中，以硫表示的硫化物的浓度将通常是约 15-3000 毫克/升。

洗涤液的用量与气体的比率是一方面通过洗涤液就 H_2S 的吸收能力确定，而另一方面是通过气体洗涤器的水力学特征确定。

根据本发明使用的气体洗涤器可具有通常类型，只要在气体洗涤器中实现在气流和洗涤液之间的有效接触就行。

对于本发明的方法，特别是对于需氧反应器，优选使用例如在国

际专利申请 94/29227 中所述的垂直循环型的反应器，其中所使用的气体（在需氧反应器中其通常是空气）是能够提供垂直循环的。

图 2 描述了本发明的方法的可能实施方案，其中热气体在与冷却器 2 相连的骤冷器 1 中冷却时，如必要，第二个冷却器 3 是放置在气体洗涤器 4（吸收器）和 THIOPAQ 生物反应器 5 之间。在骤冷器 1 中冷凝的水是全部或部分地输送至生物反应器 5 中。过量的水可通过 18 排放，且在洗涤了 H_2S 之后，其可在现场的其它地方用作工艺水。

将被处理的气流 7 在骤冷器 1 中通过冷却器 2 经由 10 骤冷循环的冷却水冷却至露点（65-75℃）以下。冷凝液通过 8 输送至生物反应器 5 以用作补充水以除去所形成的硫酸盐。任何过量的水是通过 18 排放。冷却气是通过 9 达到气体洗涤器 4，其中气体是用液流 15 洗涤，液流 15 通过 17 与少量的氢氧化钠或碳酸钠掺混。在气体洗涤器中，H_2S 被有效地清洗。从气体洗涤器中排出是气流 11 和从气体洗涤器经由 12 与冷凝液一起输送至生物反应器 5 的含 H_2S 洗涤水。如必要，这个气流是进一步借助于冷却器 3 冷却。

在生物反应器中，H_2S 是被氧化成元素硫，较小程度地氧化成硫酸盐。为了氧化的目的，空气是通过 20 引入至生物反应器中。废空气是通过 21 排出。所形成的硫酸盐与由此所需的冷凝液是通过 14 除去。生物反应器的支流是通过 13 连接至硫回收装置 6，其中硫是通过 19 分离。所回收硫的一部分是通过管线 16 从硫回收装置 6 回到生物反应器 5 中。

根据这个实施方案，骤冷器 1 和气体洗涤器 4 在同一塔中相互叠层放置，在这两部分之内水循环保持分离。

在热气体中平均水含量为约 33 摩尔%，其是完全足够的。冷凝的水量可通过设定冷凝器中的温度而控制。该温度设定得越冷，冷凝的

水越多。

实施例

在下表中，使用两种气流作为例子。在除去 H_2S 并生物转变成元素硫之前，这些气流已被催化处理。

表 1 作为在催化/生物脱硫方法中处理实例的气流

	1	2
气体类型	克劳斯废气	合成气
组成（干气体分析）（体积%）		
H_2S	0.45	1.9
SO_2	0.22	-
COS	75ppm	0.1
CS_2	60ppm	300ppm
CH_3SH	-	50ppm
S_x	600ppm	-
CO	0.22	29
CO_2	3	26
H_2	2.2	40
N_2	94	0.9
CH_4	-	2

实施例 1 克劳斯废气

在催化转化之后，克劳斯废气（20000m^3 (标准温度和压力)/h）的温度为 200℃。每天以 H_2S 的形式除去约 4 吨硫。热气体含有 33 体积%的水蒸气。在 Thiopaq 反应器中，基于 5%氧化至最高态，形成 25 千克 SO_4/小时，在生物反应器中用标准硫酸盐浓度 18 千克 SO_4/m^3，排放液流将是 1.4m^3/h。冷却气体至 63℃将产生相同量的冷凝水。冷却是按如下进行：通过骤冷将气体冷却至它的露点约 70℃。生物系统是

在 50℃下操作，由此使得在吸收器中的气体的温度降低至 63℃。所用的洗涤水在该工艺中将变暖，这意味着将需要一个热交换器。

实施例 2 合成气

在催化转化之后，合成气的温度为 160℃和流量是 6000m^3 (标准温度和压力)/小时。每天以 H_2S 的形式除去约 4 吨硫。该气体含有 30 体积%的水蒸气。

保持导电性至所需的水平要求 1.4m^3/h 的排放液流。因为气体的量是远低于前述实施例中所述的量，气体的冷却直接在吸收器中发生。将气体冷却至 56℃使得足够的水蒸气冷凝以得到所需的排放液流。冷却是通过在 48℃下操作的生物系统实现。热的洗涤水是通过热交换器冷却。

实施例 3

氢化反应器的气体（31574m^3(标准温度和压力)/h）的用量经由下列组成:

1.24 体积%H_2S

2.02 体积%H_2

12.64 体积%CO_2

56.65 体积%N_2

0.67 体积%Ar

26.80 体积%H_2O

温度是 317℃和压力为 1.10 巴（绝对）。

如果将该气体冷却至 32℃，水含量下降至 4.55 体积%。这意味着，

5.89m^3/h 水将冷凝。如果所获得的 H_2S 的 3.5%氧化成硫酸盐，则形成 57 千克/小时的硫酸盐。对于 25 千克/立方米的硫酸盐含量，排出的液流将是 2.3 立方米/小时。可用于其它用途的水的净产量是 3.59 立方米/小时。

图 1

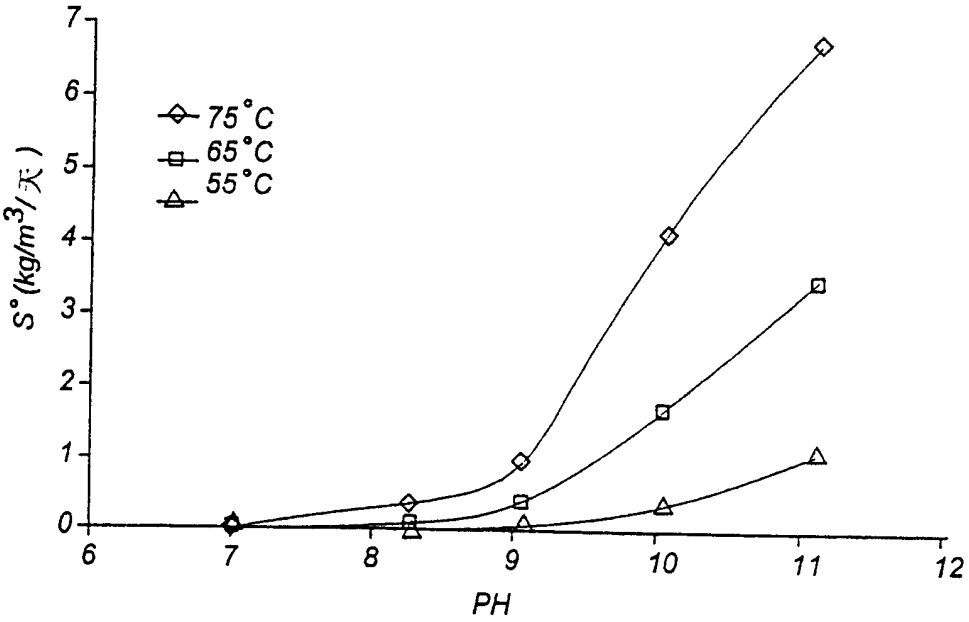
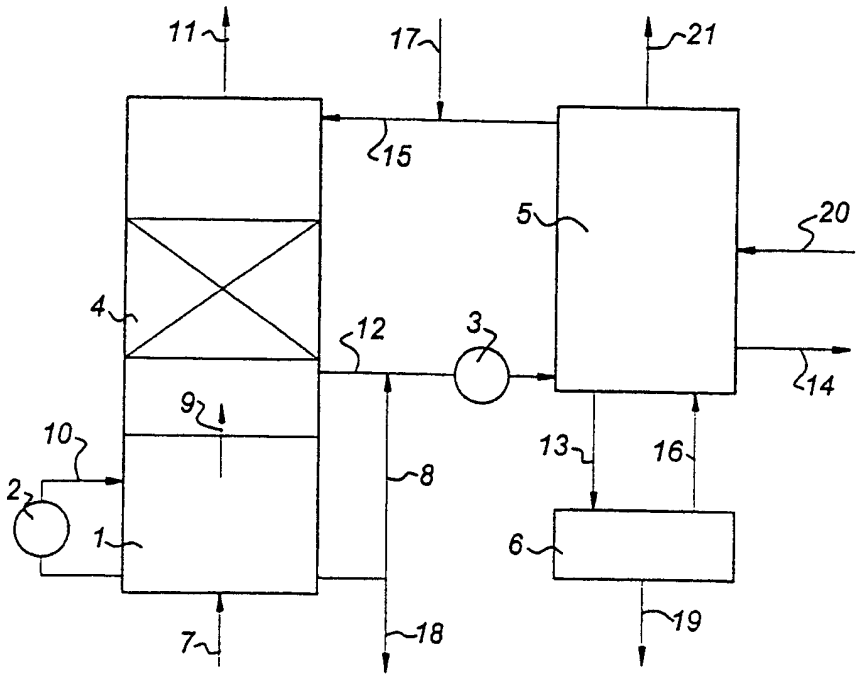

75°C
65°C
55°C
S°(kg/m³/天)
PH
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

图 2


11
17
21
15
5
20
4
12
3
14
9
10
13
16
2
8
1
6
7
18
19