

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/50 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510021298.5

[43] 公开日 2006 年 2 月 22 日

[11] 公开号 CN 1736557A

[22] 申请日 2005.7.21

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公司
代理人 吕建平

[21] 申请号 200510021298.5

[71] 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市磨子桥四川大学
环境学院

[72] 发明人 丁桑岚 苏仕军

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

资源化脱除二氧化硫废气治理方法

[57] 摘要

本发明是一种资源化脱除二氧化硫废气治理方法。该方法是利用碱性吸收液与含二氧化硫(SO_2)的废气进行中和反应脱除废气中的二氧化硫，废气净化达标后排放，吸收尾液(含有亚硫酸根、亚硫酸氢根或硫酸根)经微生物还原和微生物氧化处理后，其所含的二氧化硫(SO_2)以单质硫回收，经微生物处理后的出水为碱性，可直接返回脱硫吸收单元作为碱性吸收液，从而实现了以废治废，回收硫资源的目的。本发明的废气治理方法，工艺合理、操作简便、且无二次污染，微生物转化获得单质硫可回收增值，是一种理想的含二氧化硫(SO_2)废气治理资源化方法。

1、一种资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于包括以下工艺步骤：

(1) 用碱性吸收液与含有 SO₂的废气直接接触吸收废气中的 SO₂，SO₂在吸收液中被中和转化为 SO₃²⁻、HSO₃⁻或 SO₄²⁻，吸收尾液的 pH 值为大于 7，净化达标的废气排放，吸收尾液进入厌氧微生物转化单元；

(2) 在厌氧微生物转化单元内，由厌氧硫酸盐还原菌利用吸收尾液中的电子供体提供的电子将吸收尾液中的 SO₃²⁻、HSO₃⁻或 SO₄²⁻还原为 HS⁻，厌氧还原液 pH 值控制在 7.1-8.0，厌氧还原处理至少 15 小时，经厌氧微生物转化处理后的处理液进入下一道好氧微生物转化单元；

(3) 在好氧微生物转化单元内，经厌氧微生物转化处理后的出水所含的 HS⁻由好氧细菌利用空气中的氧气将 HS⁻氧化为可以回收利用的单质硫，好氧氧化处理至少 5 小时，经固液分离回收单质硫，液相作为脱硫吸收液返回。

2、根据权利要求 1 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于由吸收尾液进入厌氧微生物转化单元之前进行固液分离，除去吸收尾液携带的烟尘。

3、根据权利要求 1 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于废气在进入脱硫吸收单元之前进行除尘处理，以除去废气所携带的烟尘。

4、根据权利要求 1 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于吸收液在进入脱硫吸收单元之前先进行 pH 值均值处理。

5、根据权利要求 1 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于厌氧微生物转化单元厌氧还原液的 pH 值通过 0.1-0.5mol/L 的氢氧化钠溶液进行调整。

6、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于所说的吸收液可以是城市垃圾填埋场垃圾渗滤液、城市污水处理厂的出水、工业废碱水、含氨氮废水、氢氧化钠溶液、碳酸纳溶液、碳酸氢钠。

7、根据权利要求 6 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于当所说的吸收液为工业废碱水、氨氮废水、氢氧化钠溶液、碳酸纳溶液、碳酸氢钠时，在吸收尾液进入厌氧微生物转化单元之前，通过加入均质剂对吸收尾液的碳/硫比及碳/氮/磷进行均质调整。

8、根据权利要求 7 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于所说的碳/

硫比不低于 2，所说定碳/氮/磷为 80-120/4-6/1。

9、根据权利要求 7 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于作为均质剂的碳源选自甲醇溶液、乙酸溶液或二氧化碳与氢气的混合气体，作为均质剂的氮源选自尿素，作为均质剂的磷源选自磷酸、磷酸氢二钾。

10、根据权利要求 7 所述的资源化脱除二氧化硫废气治理方法，其特征在于吸收尾液碳/硫比及碳/氮/磷比的均质调整可在 pH 值均值处理单元中或在吸收尾液分离除尘中进行。

资源化脱除二氧化硫废气治理方法

一. 技术领域

本发明涉及是一种废气处理的方法，更具体地说，是涉及一种以液体吸收脱除废气中二氧化硫的废气治理方法，属于环保技术领域。

二. 背景技术

矿物燃料燃烧排放的二氧化硫是造成酸雨的主要原因之一，酸雨导致土壤和水系的酸化，危害森林和农作物，给人类的生态环境造成灾难性后果。中国 2000 年二氧化硫排放量高达近 2000 万吨，2003 年以来，酸雨污染严重的地区形势尤为严峻。因此，采取有效措施减排或控制二氧化硫刻不容缓。控制二氧化硫污染可分为三种途径，即燃烧前脱硫，燃烧中脱硫和废气脱硫，其中废气脱硫被认为是最行之有效的途径。目前国内外废气脱硫技术已有数百种，工业化应用的有几十种，废气脱硫方法按物理学及化学的基本原理，大体上可分为吸收法、吸附法、催化法三种。其中吸收法通常指应用液体吸收剂吸收净化废气中二氧化硫 (SO_2)，因此也被称为湿法废气脱硫。和其它方法相比，湿法废气脱硫总体上具有脱硫效率高，设备小，投资省，易操作，易控制，操作稳定，以及占地面积小等优点，从而成为目前净化废气中二氧化硫 (SO_2) 的最重要的、应用最广泛的方法。

根据吸收剂的不同，目前常见的湿法废气脱硫方法可分为：石灰石/石灰-石膏法、氨法、钠碱法，双碱法、金属氧化物法等。不论采用何种吸收剂，都必须对湿法废气脱硫工艺的吸收尾液（含有烟尘、硫酸根、亚硫酸根的废液）进行合理的处理，这是湿法废气脱硫技术成败的关键因素之一。所谓合理处理，一方面指不能将含有硫酸根和亚硫酸根的废液未经处理排放，造成二次污染。湿法废气脱硫废水呈酸性（pH 值 4~6），悬浮物约为 9000~12700mg/L，一般含汞 (Hg)、铜 (Cu)、铅 (Pb)、镍 (Ni)、锌 (Zn) 等重金属以及砷 (As)、氟 (F) 等非金属污染物，典型的废水处理方法为：先用石灰乳调节 pH 值至 6~7，去除氟化物（产生氟化钙 (CaF_2)）和部分重金属；然后用石灰乳、有机硫和絮凝剂调节 pH 值至 8~9，使其余量金属以氢氧化物和硫化物形式沉淀；另一方面指应尽可能回收和利用吸收尾液中的硫酸根类、亚硫酸根类物质，将废物资源化，从而将废气脱硫这一传统意义上的环境效益行为变为经济效益和环境效益并存的行为。各国学者针对不同的湿法废气脱硫工艺的吸收尾液资源化处理问题进行了研究，代表性的工艺主要有德国、日本学者针对湿法石灰石-石膏湿法废气脱硫工艺产生的含亚硫酸钙

(CaSO_3) 废水，利用鼓入空气氧化法将其回收转化为可用于建筑材料或水泥辅料的石膏；钠碱法采用碳酸钠或氢氧化钠等碱性物质来吸收废气中的二氧化硫 (SO_2)，并用吸收尾液副产高浓度二氧化硫 (SO_2) 气体或亚硫酸钠 (Na_2SO_3)；氨法脱硫利用氨水吸收废气中的二氧化硫 (SO_2)，用吸收尾液副产可作为氮肥的硫酸铵；金属氧化物吸收法采用氧化镁浆液吸收废气中的二氧化硫 (SO_2)，将反应生成含结晶水的亚硫酸镁和硫酸镁燃烧分解成二氧化硫和氧化镁，氧化镁水合后循环使用，二氧化硫 (SO_2) 气体作为副产品回收利用。磷铵肥法利用活性炭吸附催化制得的稀硫酸酸解磷矿石生产可用作农肥的磷铵肥。

综上所述，从含二氧化硫废气中湿法脱硫回收硫资源的方法最终归结为对含硫废水的处理问题，上述现有方法可归结为采用添加可与废水中的硫分发生化学反应生成新的可利用的含硫化合物的方法，存在的共同问题有：一是脱硫原料成本高或来源受限制，如氨法脱硫中的氨水的消耗，钠碱法中的碳酸钠或氢氧化钠的消耗，氧化镁法氧化镁的消耗，磷铵肥法磷矿石的来源，软锰矿法中软锰矿的来源，石膏法中的石灰石矿源等问题；二是不同程度的存在着二次污染问题。因此，寻求一种效率高，二次污染少，经济效益显著的湿法废气脱硫吸收尾液资源化利用方法对于促进湿法废气脱硫的发展具有重要意义。

三、发明内容

针对现有技术湿法废气脱硫吸收尾液处理中所存在的缺陷，本发明的目的旨在提出一种新的废气脱硫与硫资源化回收相结合的，治理效率高，二次污染少，经济效益显著的湿法废气治理方法，以减少和控制废气中二氧化硫的污染，促进湿法废气脱硫技术的发展。

本发明的基本思想是利用碱性吸收液与含 SO_2 的废气直接接触进行中和反应，废气中二氧化硫经反应吸收净化达标后排放，吸收尾液中的亚硫酸氢根经微生物还原和氧化处理后转化为单质硫回收，吸收尾液经微生物处理后呈碱性出水返回到吸收单元作为下一循环的吸收液，从而达到了以废治废，回收硫资源的目的。

本发明的目的通过由以下措施构成的技术方案来实现的：

资源化脱除二氧化硫的废气治理方法，主要包括以下工艺步骤：

(1) 用碱性吸收液与含有 SO_2 的废气直接接触吸收废气中的 SO_2 ，吸收进入液体的 SO_2 被碱性吸收液中和转化为亚硫酸根 SO_3^{2-} 、亚硫酸氢根 HSO_3^- 或硫酸根 SO_4^{2-} ，吸收尾液的 pH 值为大于 7，净化达标的废气排放，吸收尾液进入厌氧微生物转化单元；

(2) 在厌氧微生物转化单元内，由硫酸盐还原菌 (SRBs) 利用吸收尾液中的电子供体提供的电子将吸收尾液中的亚硫酸根 SO_3^{2-} 、亚硫酸氢根 HSO_3^- 或硫酸根还原为硫根 HS^- ，厌氧还原

液 pH 值控制在 7.1-8.0，厌氧还原处理至少 15 小时，经厌氧微生物转化处理后的处理液进入下一道好氧微生物转化单元：

(3) 在好氧微生物转化单元内，经厌氧微生物转化处理后的出水所含的 HS⁻由好氧细菌利用空气中的氧气将 HS⁻氧化为可以回收利用的单质硫，好氧氧化处理至少 5 小时，经固液分离回收单质硫，液相作为脱硫吸收液返回。

在上述方案中，当废气携带的烟尘较多时，在废气治理过程中要进行除尘。除尘的具体方法，可以是前置式除尘，即在废气进入脱硫吸收单元之前单独设计一个烟气除尘单元，先除去废气中所携带的烟尘。可以是后置式除尘，即在脱硫吸收单元后设计一个固液分离单元，除去吸收尾液携带的烟尘。后一种方式更为可行，因为固液分离单元通常都要设置的。除非废气特别清洁，不含有烟尘。

在上述方案的吸收单元中，为了保证使废气中的二氧化硫与碱性吸收液发生中和反应，被转化为亚硫酸根 (SO₃²⁻)、亚硫酸氢根 (HSO₃⁻) 或在金属离子的催化作用下转化为硫酸根 (SO₄²⁻)，吸收尾液的 pH 值应大于 7.0。当吸收液的 pH 值不能保证吸收尾液的 pH 值达到要求，应对进入脱除吸收单元的碱性吸收液的 pH 值进行调整。pH 值可通过在线监测仪控制。

在上述方案的厌氧微生物转化单元，为了保证厌氧硫酸盐还原菌能有效地将亚硫酸根 SO₃²⁻、亚硫酸氢根 HSO₃⁻或硫酸根 (SO₄²⁻) 还原为硫根 HS⁻，应对还原液的 pH 值及碳/硫比与碳/氮/磷比进行控制，其 pH 值控制在 7.1-8.0，碳/硫比控制为不低于 2，碳/氮/磷比控制为 80-120/4-6/1。原液的 pH 值可通过加入 0.1-0.5mol/L 的氢氧化钠溶液进行调整，碳/硫比与碳/氮/磷比可通过加入碳、氮、磷进行均质调整，加入的方式通常在去除吸收尾液携带烟尘的固液分离单元加入。碳/硫比与碳/氮/磷比是否要进行调整，主要取决于脱出吸收液的来源，如果吸收液来自于垃圾渗滤液或城市污水处理厂的出水，由于其所含碳氮磷等营养物质比较足，一般不需进行碳/硫比与碳/氮/磷比的调整，如果吸收液来自于工业废碱水、氨氮废水、氢氧化钠溶液、碳酸纳溶液与碳酸氢钠，由于其所含碳氮磷等营养物质不足，通常需外加碳源进行调整。所说的碳其碳源一般选自甲醇溶液、乙酸溶液或二氧化碳与氢气的混合气体，所说的氮其氮源一般选自尿素，所说的磷其磷源一般选自磷酸、磷酸氢二钾。

在上述方案的好氧微生物转化单元，由厌氧微生物转化单元输送过来的含有硫根 (HS⁻) 的出水，其所含的硫根 (HS⁻) 由好氧细菌利用鼓入空气中的氧气将硫根 (HS⁻) 氧化为单质硫。单质硫经加热熟化后生成熟硫磺，可作为商品出售，从而实现了对废气中二氧化硫的资源化利用。经好氧微生物处理后的出水呈碱性，可直接返回至废气脱硫单元作为补充吸收液，从而实现了整个工艺的无二次污染物外排。

厌氧微生物转化单元中的硫酸盐还原菌和好氧微生物转化单元中的好氧细菌都是通过污泥加入，硫酸盐还原菌与好氧细菌都可以自己培养，也可以市场上购买。

本发明与现有技术相比具有如下特点：

- 1、本发明将传统湿法废气脱硫与含硫废水的微生物处理相结合，工艺合理，脱硫反应条件温和、投资少、能耗低（约为常规湿法脱硫的一半）、脱硫速度快、脱硫率高（高达90%以上）；
- 2、本发明采用微生物方法处理脱硫后含硫吸收尾液，不需高温高压，不需催化剂，投资少，运行费用低；
- 3、本发明通过微生物转化实现硫资源回收和碱液的再生，不但可获得高价值的副产品单质硫，且转化过程中产生的碱性废水可直接作为脱硫碱性吸收液循环利用，大大减少脱硫碱性吸收液用量，无二次污染物；
- 4、本发明可实现了含二氧化硫（SO₂）废气的资源化、无害化和减量化。该方法不仅可用于所有燃煤锅炉的含二氧化硫（SO₂）废气治理，包括热电厂大型锅炉、中小型的燃煤锅炉及蒸汽锅炉，同时可用于各类冶炼厂含二氧化硫（SO₂）烧结废气治理及化工厂的含二氧化硫（SO₂）废气治理。
- 5、本发明可以垃圾渗滤液、城市污水处理厂的出水、工业废碱水、氨氮废水等作为吸收脱出二氧化硫的吸收液，实现了以废治废，社会效益特别好。

四、附图说明

图1为本发明一个实施例的工艺流程示意图。

图2为本发明另一个实施例的工艺流程示意图。

在附图1和附图2中，各图示标号的含意如下：1为碱液池，2为碱水泵，3为废气吸收装置，4为废气吸收装置上部进水口，5为废气吸收装置下部废气进口，6为废气吸收装置出水口，7废气吸收装置出气口，8为均质调节池，9为污水泵，10为厌氧生物反应器，11为厌氧生物反应器排水口，12为缓冲池，13为污水泵，14为好氧生物反应器，15为好氧生物反应器出水口，16为液固分离池，17为液固分离池碱液出口，18为液固分离池硫单质出口，19为生硫磺反应釜，20为熟硫磺出口，21为除尘器。

下面结合工艺流程图并通过实施例对本发明作进一步的详细说明，但本发明的内容不仅限于实施例中所涉及的内容。

实施例 1：

采用城市垃圾填埋场垃圾渗滤液为吸收液，采用本发明方法治理燃煤锅炉废气，从废气中回收硫资源的同时实现对城市垃圾填埋场垃圾渗滤液的无害化处理，实现以废治废和回收利用硫资源的目的。以处理 1 台规模为 35T/h 的燃煤锅炉为例，待处理的废气量为 60000Nm³/h，废气中二氧化硫含量为 1500ppm，作为废气脱硫吸收剂的城市垃圾填埋场渗滤液其 pH 值为 8.5，氨氮浓度为 2000mg/L，CODcr 为 8600 mg/L，亚铁离子 (Fe²⁺) 浓度为 18mg/L，锰离子 (Mn²⁺) 浓度为 12mg/L，有效碱度为 1200 mg/L (以 Na₂O 计)。

本实施例的工艺流程如图 1 所示。垃圾渗滤液经碱液池 1 均质后，用碱水泵 2 经废气吸收装置 3 上部的进水口 4 打入废气吸收装置内，同时烟道废气经除尘器 21 除尘后从废气吸收装置下部的废气进口 6 进入废气吸收装置 3，废气中的二氧化硫 (SO₂) 吸收进入垃圾渗滤液后与垃圾渗滤液中碱性物发生中和反应，同时溶液中部分亚硫酸氢根 (HSO₃²⁻) 在垃圾渗滤液中亚铁离子 (Fe²⁺) 和锰离子 (Mn²⁺) 的催化氧化作用下与吸收进入溶液中的 O₂ 反应转化成硫酸根 (SO₄²⁻)；与此同时温度高达 150℃~180℃ 的废气作为热气，吹脱去除垃圾渗滤液中的氨氮。在吸收操作时通过控制液气比为 (单位时间内垃圾渗滤液体积和废气体积之比) 3:1~5:1L/m³ 保证脱硫率大于 90%，氨氮吹脱去除率大于 60%，从而将吸收尾液的碳/氮 (C/N) 比控制在 100:5，碳/硫 (C/S) 控制在大于 2:1，pH 值控制在不小于 7.1。经废气吸收净化达标的废气由出气口 7 排放，废气吸收装置排出的吸收尾液为含有亚硫酸根 (SO₃²⁻) 或硫酸根 (SO₄²⁻)、有机化学需氧量 (COD_{cr})、少量氨氮 (NH₃-N) 的有机废水，吸收尾液由废气吸收装置出水口 6 流入均质调节池 8，烟尘经沉淀将入池底。上层废水由污水泵 9 首先送入厌氧微生物反应器 10，通过 pH 控制器，将厌氧生物反应器内的 pH 值维持在 7.5±0.1 的水平，当 pH 值需要提高时，通过添加 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液进行调整。在此条件下，厌氧微生物反应器 10 内的厌氧污泥中的硫酸盐还原菌 (SRBs) 利用垃圾渗滤液中的醇类和短链脂肪酸等有机物为电子供体将废水中的亚硫酸根 (SO₃²⁻) 或硫酸根 (SO₄²⁻) 还原为硫根 (HS⁻)，同时这一过程也是硝化过程，渗滤液中剩余的氨氮在厌氧过程中被厌氧污泥中的硝化细菌转化为硝酸根 (NO₃²⁻) 或亚硝酸根 (NO₂⁻)，控制废水在厌氧微生物反应器内的停留时间为 24h，经充分处理后的废水由厌氧微生物反应器的排水口 11 流入缓冲池 12，再由污水泵 13 打入好氧微生物处理装置 14，装置内的好氧污泥中的好氧细菌利用 O₂ 将废水中的硫根 (HS⁻) 氧化为胞外单质硫，同时这一过程也是反硝化过程，废水中的 NO₃²⁻ / NO₂⁻ 被反硝化细菌转化为 N₂，控制废水在好氧微生物处理装置内停留时间为 10h，经充分处理后的废水由好氧微生物处理装置的排水口 15 流入固液分离

器 16，经沉淀分离后的出水呈碱性，由固液分离器排水口 17 流入调节池 1 和垃圾渗滤液一起作为废气吸收吸收剂，经沉淀分离获得的沉淀物主要含单质硫，由固液分离器沉淀物出口 18 排出经进一步熟化加工处理后作为成品硫磺出售。

实施例 2：

采用碳酸钠为吸收液，采用本发明方法治理粗铅冶炼厂烧结废气，从废气中回收硫资源。待处理的烧结废气量为 $60000\text{Nm}^3/\text{h}$ ，废气温度为 180°C ，废气中二氧化硫含量为 1500ppm ，以浓度为 5% 的碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱液为吸收液。

本实施例的工艺流程如附图 2 所示。浓度为 5% 的碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱液用碱水泵 2 经废气吸收装置 3 上部的进水口 4 打入废气吸收装置内，同时烧结废气从废气吸收装置下部的废气进口 6 进入废气吸收装置 3，废气中的二氧化硫 (SO_2) 吸收进入碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱液后在与吸收液中碱性物碳酸钠 (Na_2CO_3) 发生中和反应，同时废气热量也传递到吸收液中，通过 pH 值在线监测仪控制吸收终点吸收液的 pH 值为 7.0 左右，使 SO_2 被反应转化成亚硫酸氢根 (HSO_3^-) 和亚硫酸根 (SO_3^{2-})，在吸收操作时通过控制液气比（碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱液体积 / 废气体积）为 $3:1-5:1\text{L/m}^3$ 保证的废气脱硫率大于 90%。经脱硫净化后二氧化硫浓度达标的废气由出气口 7 排放，废气吸收装置排出的吸收尾液为含有亚硫酸氢根 (HSO_3^-) 和亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 的无机废水，吸收尾液由废气吸收装置出水口 6 流入均质调节池 8，在均质调节池内加入甲醇作为外加碳源，氨水为氮源，磷酸氢二钾为磷源，并控制其添加量的质量比为碳：氮：磷 (C: N: P) 为 $100: 5: 1$ ，碳/硫 (COD/ HSO_3^-) 为 $1.5: 1$ ，经调质后的约 40°C 的废水由污水泵 9 控制流量，使进入厌氧生物反应器 10 的废水中的 [COD] 负荷不超过 3gCOD/(L \cdot d) ，亚硫酸氢根 (HSO_3^-) 和亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 的负荷不超过 $4\text{g HSO}_3^-/(\text{L} \cdot \text{d})$ ，再通过添加 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液 (NaOH) 维持厌氧生物反应器 10 内 pH 值为 7.5 ± 0.5 的水平，厌氧污泥的装填浓度为 10gVSS/L ，控制废水在厌氧生物反应器内的停留时间为 20h，厌氧生物反应器 (10) 内装有的厌氧污泥中的硫酸盐还原菌 (SRBs) 利用废水中的甲醇为电子供体将废水中的亚硫酸氢根 (HSO_3^-) 和亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 还原为硫根 (HS^-)，转化率大于 95%，经充分处理后的废水由厌氧微生物反应器的排水口 11 流入缓冲池 12，再由污水泵 13 打入好氧微生物处理装置 14，装置内装有的好氧污泥利用 O_2 将废水中的硫根 (HS^-) 氧化为胞外单质硫，控制废水在好氧微生物处理装置内停留时间为 10h，经充分处理后的废水由好氧微生物处理装置的排水口 15 流入固液分离器 16，经沉淀分离后的出水呈碱性，由固液分离器排水口 17 流入调节池 1 和垃圾渗滤液一起作为废气吸收吸收剂，经沉淀分离获得的沉淀物主要含单质硫，由固液分离器沉淀物出口 18 排出经进一步熟化加工处理后作为成品硫磺出售。

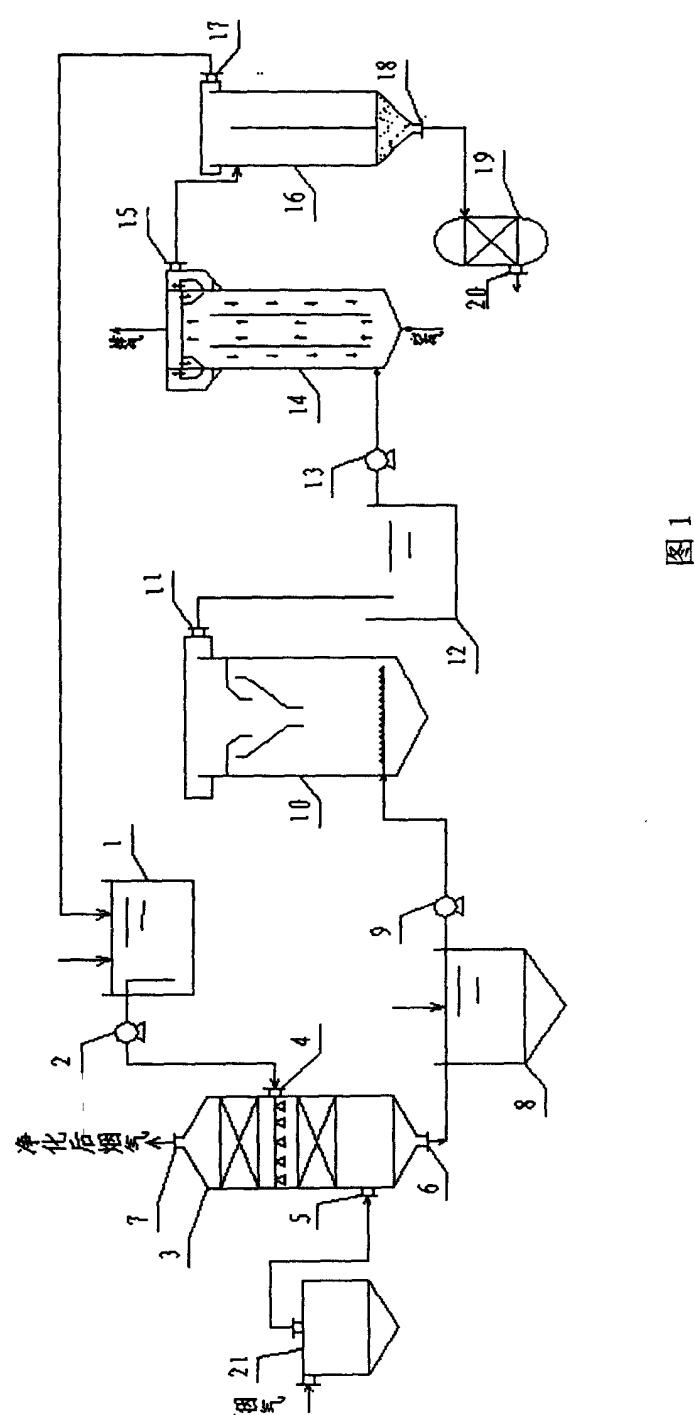


图 1

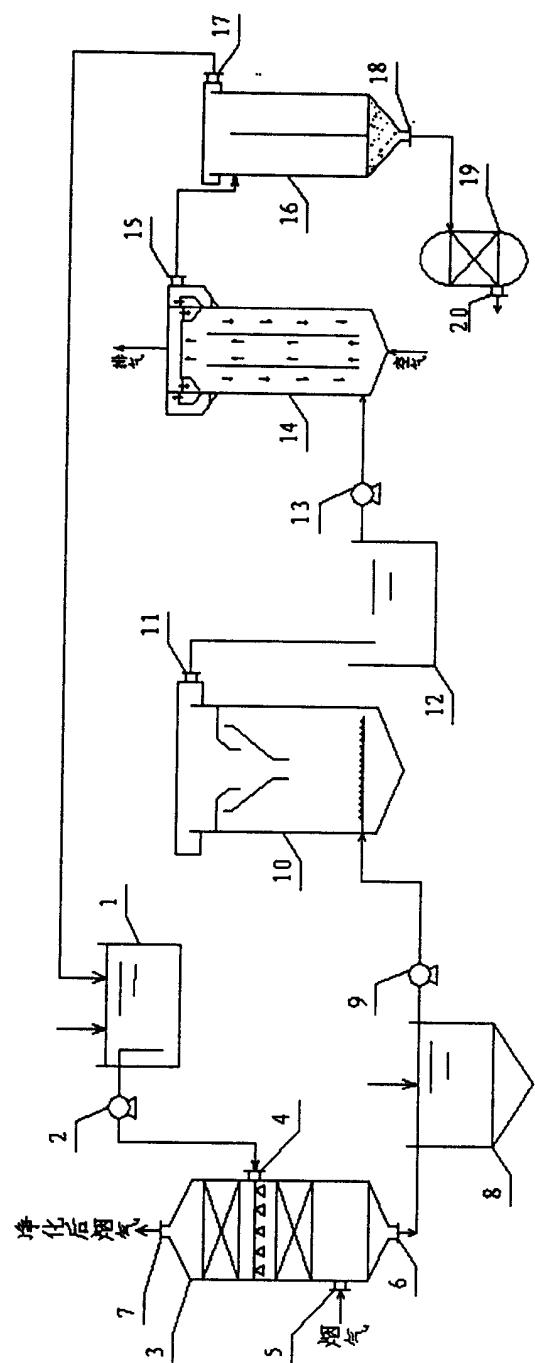


图 2