



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107537293 B

(45) 授权公告日 2020.10.30

(21) 申请号 201610465912.5

B01D 53/78 (2006.01)

(22) 申请日 2016.06.24

B01D 53/96 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 53/73 (2006.01)

申请公布号 CN 107537293 A

审查员 姚淑美

(43) 申请公布日 2018.01.05

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699号

专利权人 南化集团研究院

(72) 发明人 孔京 郝爱香 毛松柏 孔凡敏

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51) Int. Cl.

B01D 53/52 (2006.01)

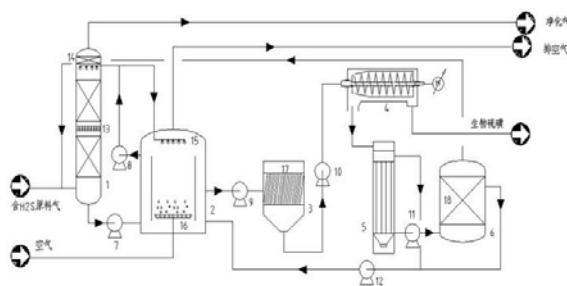
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法

(57) 摘要

本发明属于绿色环保产业,应用于三废环保净化领域,涉及一种用于闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,含硫工业气体(如沼气、天然气、煤化工工艺气、炼厂气或含硫工业废气等)的生物脱硫处理的工艺,通过化学吸收、生物氧化、单质硫回收、膜分离、厌氧还原等工序,实现生物脱硫闭路循环、最大化回收单质硫、废气达标排放、废液近零排放的目的,利用本发明的处理方法,不仅能够满足生物脱硫要求,还能够解决硫化物氧化产单质硫及强化分离的难题,适合应用于沼气、天然气、煤制气、炼厂气、含硫工业废气等工业化大规模工程应用。



1. 一种闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,包括化学吸收、好氧氧化、单质硫回收、膜分离、厌氧还原单元,由吸收塔、生物好氧反应器、沉降槽、离心机、膜分离过滤器、生物厌氧反应器组成,其特征在于:

(1) 含 H_2S 的工业气体进入吸收塔与塔顶喷淋的碱液逆向接触反应吸收后,处理过的净化气从吸收塔顶部离开;

(2) 吸收硫化物的富液从吸收塔底部在富液泵的作用下进入生物好氧反应器,经空气曝气器对其进行曝气,吸收硫化物的富液在脱硫好氧菌的氧化下生成单质硫并再生出碱液,形成富含单质硫的再生液,而排放气经生物好氧反应器顶部消泡喷淋器处理后直接排放大气;

(3) 富含单质硫的再生液进入沉降槽,经重力沉降后经单质硫浆液泵送入离心机实现固液离心分离,得到固相单质硫与液相再生液;

(4) 分离出的液相再生液进入膜分离过滤器,完成 SO_4^{2-} 与碱液的强化分离,实现 SO_4^{2-} 的富集,碱液返回生物反应器重新利用;膜分离单元选用纳滤膜组件,纳滤膜的操作压力为0.5~2.0 MPa,操作温度为20~50℃,pH值为6.0~8.5,富集液中硫酸盐浓度为5~50 g/L;

(5) 富集的硫酸盐溶液进入生物厌氧反应器,在厌氧还原菌的生物催化作用下厌氧还原成液相硫化物再返回到好氧生物反应器中,或还原成气相硫化氢进入吸收塔重新处理,实现闭路循环;生物厌氧反应器中控制体系pH值为6.5~7.5;温度为25℃~35℃,出水还原液中 SO_4^{2-} 浓度在0.01~0.2 g/L。

2. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,其特征在于:含硫气体为含有硫化氢的气态流体,其中 H_2S 体积分数含量为大于0小于等于30%, CO_2 体积分数含量为大于0小于等于50%,由COS、 CS_2 、 CH_3SH 组成的有机硫体积分数含量为大于0小于等于0.5%。

3. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,其特征在于:生物好氧反应器为内循环气升式反应器,好氧脱硫菌吸附固定于鲍尔环、阶梯环或拉西环中的一种填料载体上,并安装在线检测仪表,底部设曝气分布器,控制硫酸盐质量分数为3%~8%。

4. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,其特征在于:所述消泡喷淋器,消泡喷淋器所用消泡剂为磷酸三丁酯、聚二甲基硅氧烷、聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、壬基酚聚氧乙烯醚中的一种。

5. 根据权利要求1或3所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,其特征在于:生物好氧反应器中好氧脱硫菌是以脱氮硫杆菌、排硫硫杆菌及那不勒斯硫杆菌中的一种或几种的脱硫菌群,其营养盐由 KNO_3 4~6 g/L, Na_2HPO_4 1~2 g/L, KH_2PO_4 1~3 g/L, $MgSO_4$ 0.2~0.6 g/L, $NaHCO_3$ 0.5~2.0 g/L, NH_4Cl 0.2~0.8 g/L, $CaCl_2$ 0.02~0.05 g/L, $MnSO_4$ 0.01~0.03 g/L, $FeCl_3$ 0.01~0.03 g/L中的一种组成的水溶液。

6. 根据权利要求1或3所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,其特征在于:生物好氧反应器中控制体系温度为25℃~35℃;pH值为8.0~9.5;氧化还原电位ORP为-380mV~-330mV;电导率为30~80 mS/cm,溶解氧量DO为0.50~1.5mg/L的微氧曝气状态。

7. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,其特征在于:生物好氧反应器中富含单质硫的再生液主要包含S、 Na_2S 、 $NaHS$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 Na_2SO_4 组成的水

溶液。

8. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法, 其特征在于: 沉降槽内增设六角蜂窝斜管, 富含单质硫的再生液在沉降槽内的停留时间为0.2 ~ 1h。

9. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法, 其特征在于: 膜分离过滤器中膜材料选自醋酸纤维素、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、磺化聚砜、磺化聚醚砜、芳香聚酰胺、聚丙烯腈、聚醚酚中的一种或几种复合材料。

10. 根据权利要求1所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法, 其特征在于: 生物厌氧反应器主体为固定床反应器, 厌氧还原菌固定化于填料层上, 上部设有三相分离器, 并设有温度、pH在线检测控制。

11. 根据权利要求1或10所述的闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法, 其特征在于: 生物厌氧反应器中有效厌氧脱硫菌选自硫酸盐还原菌、脱硫弧菌、脱硫肠状菌和脱硫单胞菌中的一种或几种, 其营养盐由 NH_4Cl 0.5~2.5 g/L, MgSO_4 1.0~3.0 g/L, CaCl_2 0.1~0.2 g/L, K_2HPO_4 0.2~0.8 g/L, FeSO_4 0.01~0.05 g/L, 柠檬酸钠0.1~0.5 g/L, 乳酸钠1~5 g/L中的几种组成的水溶液。

一种闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法

技术领域

[0001] 本发明属于绿色环保技术,应用于环保净化领域,具体涉及一种用于大中型沼气工程的沼气脱硫、天然气、页岩气、煤化工工艺气以及炼厂催化干气、制药、化肥、印染、啤酒等工业含硫废气等含有硫化氢的气态流体的净化处理方法。

背景技术

[0002] 沼气、天然气、页岩气、煤化工工艺气等有效燃料气及炼厂催化干气、制药、化肥、印染、啤酒等工业含硫废气等存在不同程度的硫化氢,由于硫化氢恶臭、有毒气体的存在,对金属管道、储气柜和用气设备具有很强的腐蚀性,若直接燃烧排放二氧化硫,造成对大气的污染,因此需对其进行净化处理。常见硫化氢净化脱除的方法包括干法、湿法和生物法。干法有金属氧化物法、氧化法及吸附法,常适用于低含硫气体的处理,其设备简单,但设备比较庞大,且需多个设备切换操作。湿法脱硫根据吸收机理的不同,又分为化学吸收法、物理吸收法。湿法脱硫流程复杂、投资大,适合于气体处理量大、 H_2S 含量高的场合。而微生物法具有操作简单、费用低、实用性强等优点,是替代化学物理方法的最佳选择。在国内外大力提倡低碳经济和日益严格环保排放要求的大趋势下,生物法脱硫作为含硫气体一种新的净化手段,具有较好的发展前景。

[0003] 气体生物脱硫及硫回收是基于生物硫氧化原理建立起来的以单质硫回收为目标湿法硫化氢脱除方法,具有生物催化剂可再生、生物单质硫不易堵塞等优点。选用不同的菌种可以分别实现对无机硫、有机硫和工业气体中含硫化合物的脱除。生物脱硫在单质硫和硫容等指标上具有明显优势,但对生物脱硫的单质硫转化率、碱消耗量、容积负荷等指标提出了较高要求,仍需在硫氧化高效菌、生物脱硫反应器、工艺控制策略等方面取得技术突破。

[0004] 目前气体生物脱硫及硫回收原理为碱液化学吸收气相中硫化氢,在好氧环境、硫杆菌生物催化作用下,硫化物生物氧化为单质硫,并再生出碱液。由于生物脱硫工艺过程不可避免的会产生硫酸盐副产物(3%~10%),为防止硫酸盐的聚集,需要从生物反应器中引出小股连续物流外排,并加入碱液(如氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠)进行补充。硫酸盐废液的定期排放带来单质硫资源的损失,是生物脱硫工艺当前面临的重要难题之一。现有技术针对生物脱硫工艺生产废水主要来自生物反应滤液(主要是硫酸盐,3%~10%),经三效蒸发器蒸发、结晶系统处理后制成硫酸钠外售,基本做到废水不外排。但蒸发结晶工艺带来高昂的设备投资与运行能耗成本等问题,不符合当前节能环保产业的要求。从硫酸盐废液中回收硫资源,以期达到最大限度的回收单质硫,实现生物脱硫闭路循环、废气达标排放、废液近零排放成为符合当前国家环保产业发展理念、适应国家生态文明建设的宗旨的亟待解决的重要课题。

[0005] EP0845288A1公开了一种生物法脱除硫化氢的工艺,先采用化学吸收洗涤,后用生物氧化法将硫化物转化为单质硫。EP047249A2采用聚合物固定化方法用于生物降解硫化物,最终转化为产物硫酸盐。W01991019558公开了一种将沼气中硫化氢脱除的工艺,提出采

用碱液吸收+生物氧化的方法脱除硫化氢。EP96203347.8公开了一种生物法脱除硫化物(H_2S 、 COS 、 CS_2)的方法,洗涤和生物处理在同一反应器中进行,利用碱液洗涤气体,以硝酸根作为电子供体,利用硫化物氧化细菌处理菌液,使处理过的液体作为洗液重新使用,适合高压下的天然气脱硫。CN101602971A、CN103071378A介绍一种沼气生物脱硫工艺,通过吸收-生物曝气两段式,脱除沼气中硫化氢,并产生单质硫,但存在硫资源回收率低、排放气无组织排放、硫酸盐废液二次污染等难题。CN101703883A 公开了“脱除生物气中硫化氢的方法及装置”,该专利主体设备为鼓泡塔板吸收氧化装置,但鼓泡塔有传质速率慢、供气效率低及能耗高等缺陷,导致鼓泡塔工业推广应用受到限制。CN203090734U公开了“一种两段式沼气生物脱硫装置”,但该生物反应器为曝气式反应器,溶解氧分布不均匀,导致硫酸盐副产物相对较高,且传质效果差、能耗高,工程应用受到一定的限制。CN101780373A、CN102604701A公开生物法脱除沼气中硫化氢的方法,通过沼气生物脱硫净化沼气但产物为硫酸盐带来有二次污染。

[0006] 为保护生态环境、避免二次污染,在常规“化学吸收+生物氧化”生物脱硫工艺基础上,针对曝气无组织排放、含硫酸盐的废液排放带来二次污染及硫资源损失的难题,本发明创造性改进生物反应器内构件,引入膜分离与厌氧还原工序,利用膜分离过滤器(纳滤膜)进行富集处理;过滤器可将硫酸盐离子与其他离子分开,得到富含硫酸盐的废液。可连续地将含硫酸盐的废液送入厌氧还原工序,还原成硫化物后再循环返回至生物反应器生产单质硫,以实现生物脱硫闭路循环、废液近零排放的目的。

发明内容

[0007] 为解决现有技术中脱硫效率低、成本高、脱硫效率稳定性差、能耗高、废气无组织排放、有硫酸盐废液副产物生成等问题,本发明通过化学吸收-生物氧化-膜分离-厌氧还原耦合技术,提出一种可将含硫气体脱除并完全转化为单质硫的闭路循环微生物脱硫的方法。通过高效生物反应器以及一体化自动控制装置达到单质硫回收和吸收碱液循环利用,通过膜分离过滤器(纳滤膜)实现硫酸盐离子分离与富集,并在厌氧还原生物反应器中将硫酸盐还原成硫化物后再循环返回至生物反应器生产单质硫。在有效解决硫化氢污染的同时,实现硫资源最大化回收,达到生物脱硫闭路循环、曝气达标排放、废液近零排放的目的,并最终达到环境效益和经济效益的统一。

[0008] 本发明的技术方案为:一种闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的装置,由化学吸收单元、生物氧化单元、单质硫回收单元、膜分离单元、厌氧还原单元组成,包括吸收塔、生物好氧反应器、沉降槽、离心机、膜分离过滤器、生物厌氧反应器设备。化学吸收单元通过弱碱性溶液化学吸收通入其中的硫化氢;生物氧化单元将吸收硫化氢的富液在曝气条件下,实现硫化物生物氧化为单质硫及再生出碱液;单质硫回收单元用于将硫浆液经沉降、离心工序,实现单质硫回收;膜分离单元用于将硫酸盐与脱硫液进行纳滤分离,实现硫酸盐的富集;厌氧还原单元用于将硫酸盐在硫酸盐还原菌的作用下厌氧还原成液相硫化物或气相硫化氢,返回再处理利用。

[0009] 一般地,本发明方法是:含 H_2S 的气体进入到吸收塔与塔顶喷淋的碱液逆向接触反应吸收后,处理过的净化气从吸收塔顶部离开。吸收硫化物的富液从吸收塔底部在富液泵的作用下进入生物好氧反应器。在生物好氧反应器中,对其进行曝气,实现固定脱硫菌种的

载体流态化,吸收硫化物的富液在无色硫细菌的氧化下生成单质硫及再生碱液。并经消泡喷淋器实现曝气直接排放大气。含单质硫的再生碱液进入沉降槽,经重力沉降后单质硫浆液经硫浆液泵进入离心机实现固液离心分离,得到生物单质硫。分离出的液相滤液进入膜分离过滤器,完成硫酸盐与碱液的分离,实现硫酸盐的富集,进入生物厌氧反应器,在厌氧还原菌的生物催化作用下厌氧还原成液相硫化物再返回到生物好氧反应器中,或还原成气相硫化氢进入吸收塔重新处理。

[0010] 进一步地,所述的吸收塔内有阶梯环或鲍尔环填料,用于增加气液传质效率,两填料层间还设有液体分布器。塔顶设有除雾器。

[0011] 进一步地,所述的生物好氧反应器为内循环气升式反应器,好氧脱硫菌吸附固定于鲍尔环、阶梯环或拉西环中的一种填料载体上,并安装在线检测仪表,以控制各工艺因子在适宜范围。底部设曝气分布器均匀分布控制曝气量,有效抑制硫酸盐的产生,控制硫酸盐量为3%~8%(质量分数)。

[0012] 进一步地,所述的生物好氧反应器顶部设有消泡喷淋器,抑制排放气中泡沫产生及痕量硫化氢气体的逃逸。所述消泡剂选自磷酸三丁酯、聚二甲基硅氧烷、聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、壬基酚聚氧乙烯醚中的一种。

[0013] 进一步地,生物好氧反应器内设有温度计、流量计、pH计、ORP计和电导率仪等在线仪表,实现生物反应器内温度、空气流量、pH值、ORP值和电导率值等关键参数的自动化控制,保持脱硫菌种高活性浓度,实现生物脱硫工艺高效平稳运行;碱液控制在适宜碱度范围,增强硫化氢吸收性能,溶解氧保持适宜范围,最大限度减少硫酸盐副产物的生成。

[0014] 进一步地,所述的沉降槽内增设六角蜂窝斜管,富含单质硫的再生液在沉降内的停留时间为0.2 ~ 1 h,以强化单质硫沉降分离效果,离心机内单质硫浆液实现固液离心分离,回收生物单质硫,滤液(再生液)进入膜分离过滤器,进行后续处理。

[0015] 进一步地,所述生物厌氧反应器主体为固定床反应器,厌氧还原菌固定化于填料层上。上部设有三相分离器,用于实现气、液、固三相分离。反应器内设有温度、pH在线检测控制,维持厌氧还原高效稳定运行。

[0016] 进一步地,所述的生物好氧反应器中脱硫好氧菌选自氧化亚铁硫杆菌、脱氮硫杆菌、排硫硫杆菌、氧化亚铁硫微螺菌或假单胞菌中的一种或几种。

[0017] 进一步地,所述的生物好氧反应器中脱硫好氧菌营养盐由 KNO_3 4~6 g/L, Na_2HPO_4 1~2 g/L, KH_2PO_4 1~3 g/L, MgSO_4 0.2~0.6 g/L, NaHCO_3 0.5~2.0 g/L, NH_4Cl 0.2~0.8 g/L, CaCl_2 0.02~0.05 g/L, MnSO_4 0.01~0.03 g/L, FeCl_3 0.01~0.03 g/L中的几种组成的水溶液。

[0018] 进一步地,所述的生物好氧反应器中控制循环液pH值为8~9.5之间;温度为25℃~35℃之间;ORP氧化还原电位范围是-380mV~-330mV;电导率处于30~80 mS/cm之间,维持溶解氧量(DO)在0.50~1.5mg/L的微氧曝气状态。

[0019] 进一步地,所述膜分离过滤器隶属纳滤膜组件,膜材料选自醋酸纤维素、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、磺化聚砜、磺化聚醚砜、芳香聚酰胺、聚丙烯腈、聚醚酚中的一种或几种复合材料。

[0020] 进一步地,所述的膜分离选用纳滤膜组件,纳滤膜的操作压力为0.5~2.0MPa,操作温度为20℃~50℃,pH值控制在6.0~8.5,富集液中硫酸盐浓度为5~50 g/L。

[0021] 进一步地,所述的生物厌氧反应器中有效厌氧脱硫菌选自硫酸盐还原菌、脱硫弧菌、脱硫肠状菌和脱硫单胞菌中的一种或几种复合菌群。

[0022] 进一步地,所述的生物厌氧反应器中厌氧还原菌营养盐由 NH_4Cl 0.5~2.5 g/L, MgSO_4 1.0~3.0 g/L, CaCl_2 0.1~0.2 g/L, K_2HPO_4 0.2~0.8 g/L, FeSO_4 0.01~0.05 g/L, 柠檬酸钠0.1~0.5 g/L, 乳酸钠1~5 g/L中的几种组成的水溶液。

[0023] 进一步地,所述的生物厌氧反应器中控制体系的pH值为6.5~7.5之间;温度为25℃~35℃之间,出水还原液中 SO_4^{2-} 浓度在0.01~0.2 g/L。

[0024] 本发明提出的一种闭路循环微生物脱硫及回收单质硫的方法,用于含硫化氢的气体净化处理,与现有常规生物脱硫方法存在单质硫回收率偏低、硫酸盐废液引起二次污染、排放气中硫化氢逃逸无组织排放引起恶臭味等缺点相比,该方法具有如下优势:

[0025] (1) 该装置生物好氧反应器为微氧曝气环境,定量控制生物氧化工艺,常态化监控曝气量,最大限度抑制硫化物过度氧化为硫酸盐,减少二次处理工序,有效降低操作成本。

[0026] (2) 该装置生物好氧反应器顶部的消泡喷淋器,可抑制排放气中泡沫产生及空气曝气引起的微量硫化氢气体逃逸,带来的恶臭气味,直接排放大气,不会带来大气污染。

[0027] (3) 该装置设有脱硫废液处理工段,用于将产生的副产物硫酸盐经膜分离过滤器富集收集后,再进行厌氧还原为液相硫化物或气相硫化氢,返回好氧生物反应器再处理。

[0028] (4) 该装置在常规生物脱硫及单质硫回收的基础上,加上废液再处理利用工段,实现生物脱硫闭路循环、废液处理后再利用,达到废液近零排放,实现硫资源最大限度回收的目的。

[0029] 本发明不仅可以有效地净化含硫气体,充分利用有效气资源,实现化石能源的清洁利用及回收单质硫,同时不会带来二次污染,实现生物脱硫闭路循环、废气达标排放、废液近零排放,能够最大限度实现硫资源回收,增加额外经济效益;在产生客观绿色能源的同时,还减少环境二次污染,实现绿色低碳。生物脱硫产业的绿色环保化、节能减排化、资源回收化具有社会、经济和环境三重效益。

附图说明

[0030] 图1为本发明实施例中闭路循环微生物脱硫及单质硫回收的工艺流程示意图。

[0031] 图中,1-吸收塔,2-生物好氧反应器,3-沉降槽,4-离心机,5-膜分离过滤器,6-生物厌氧反应器,7-富液泵,8-贫液泵,9-再生液泵,10-硫浆液泵,11-硫酸盐液泵,12-还原液泵,13-液体分布器,14-除雾器,15-消泡喷淋器,16-空气曝气器,17-六角蜂窝斜管,18-固定床填料层。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施例对本发明专利的内容做进一步详细说明。

[0033] 以下实施例通过闭路循环微生物脱硫及回收单质硫装置来实现(参考附图1),吸收塔1底部和生物好氧反应器2底部通过富液泵7及管道相连,生物好氧反应器2上部和吸收塔1上部通过贫液泵7及管道相连,生物好氧反应器2和沉降槽3通过再生液泵9及管道相连,沉降槽3和离心机4通过硫浆液泵10相连,离心机4和膜分离过滤器5通过管道相连,膜分离过滤器5和生物厌氧反应器6通过硫酸盐液泵11及管道相连,生物厌氧反应器6和生物好氧

反应器2通过还原液泵12及管道相连。

[0034] 本装置的运行过程如下：启动时，含 H_2S 的生物天然气进入到吸收塔1与塔顶喷淋的碱液逆向接触反应吸收后，处理过的净化气从吸收塔1顶部离开。吸收硫化物的富液从吸收塔1底部在富液泵7的作用下进入好氧生物反应器2。经空气曝气器16对其进行曝气，实现固定脱硫菌种的载体流态化，吸收液中的硫化物在硫氧化菌的氧化下生成单质硫及再生碱液。顶部排放气经消泡喷淋器15后直接排放大气。富含单质硫的再生液进入沉降槽3，经重力沉降后经硫浆液泵10进入离心机4进行离心实现固液分离，得到产品生物单质硫。分离出的液相滤液进入膜分离过滤器5，完成硫酸盐与碱液的分离，实现硫酸盐的富集，而再生碱液返回生物好氧反应器循环利用。富集的硫酸盐溶液进入生物厌氧反应器6，在硫酸盐还原菌的催化作用下厌氧还原成液相硫化物再返回到好氧生物反应器2中，或还原成气相硫化氢进入吸收塔1重新处理。

[0035] 实施例1沼气生物脱硫过程

[0036] 待处理为秸秆生物发酵产生的粗沼气(v/v)，其主要组分为：40% CO_2 、0.6% H_2S ，59.4% CH_4 ，沼气压力为常压。

[0037] 100 Nm^3/h 沼气进入化学吸收塔，碱液pH值为8.6，循环量为57.7 L/h经气液逆流接触，实现硫化氢的化学吸收。富 H_2S 的碱液进入生物再生塔， HS^- 在空气曝气量0.08 m^3/h 、ORP值维持在-340mV~-360mV范围内，导电率稳定在约32mS/cm，将 HS^- 生物氧化为单质硫。顶部排放气经消泡喷淋后直接排放大气。经离心分离单质硫，滤液进入膜分离过滤器中，操作压力为1.0 MPa，操作温度为20℃~30℃，pH值为6.0~6.5，得到富集硫酸盐浓度为5.3 g/L。之后进入生物厌氧反应器，在pH值为7.4~7.8范围，温度为30℃内，硫酸盐转化为硫化物，出水还原液中 SO_4^{2-} 浓度在0.02 g/L，返回生物好氧反应器再处理。称重单质硫重量为8.06 g/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv，曝气排放气硫化氢含量小于0.06 mg/m^3 ，单质硫回收率大于99%。

[0038] 对比例1沼气生物脱硫过程

[0039] 待处理为秸秆生物发酵产生的粗沼气(v/v)，其主要组分为：40% CO_2 、0.6% H_2S ，59.4% CH_4 ，沼气压力为常压。

[0040] 100 Nm^3/h 沼气进入化学吸收塔，碱液pH值为8.6，循环量为57.7 L/h经气液逆流接触，实现硫化氢的化学吸收。富 H_2S 的碱液进入生物再生塔， HS^- 在空气曝气量0.08 m^3/h 、ORP值维持在-340mV~-360mV范围内，导电率稳定在约32mS/cm，将 HS^- 生物氧化为单质硫。经离心分离单质硫，称重单质硫重量为7.73 g/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv，曝气排放气硫化氢含量为30 mg/m^3 ，单质硫回收率大于95%。定期排放富集硫酸盐浓度为5.3 g/L的废液。

[0041] 由实施例1与对比例1可以看出，若生物好氧反应器内没有消泡喷淋器，其顶部排放气中含有微量的 H_2S 气体，有恶臭气体。在不额外增加动静设备的前提下，仅增加内构件消泡喷淋器，即可实现清洁排放。若无膜分离与厌氧还原废液后处理工序，单质硫回收率仅为95%。另外，定期还有排放富含硫酸盐的废液，带来二次污染，还需生化处理或多效蒸发等过程。

[0042] 因此可见，本发明实现生物脱硫闭路循环、清洁生产、废气达标排放、废液近零排放等优点，同时可最大限度的回收单质硫资源，具有投资成本低、常温常压能耗低、绿色环保

保、节能降耗等诸多优点,契合当前国家生态文明建设碧水蓝天需求。

[0043] 实施例2含硫工业废气生物脱硫过程

[0044] 待处理为农药生产企业混合废气(v/v),其主要组分为:30% CO₂、2% H₂S,68%N₂;废气压力:0.1MPa。

[0045] 100 Nm³/h含硫工业废气进入化学吸收塔,碱液pH值为9.0,循环量为0.19 m³/h经气液逆流接触,实现硫化氢的化学吸收。富H₂S的碱液进入生物再生塔,HS⁻在空气曝气量0.27m³/h、ORP值维持在-340mV~-360mV范围内,导电率稳定在约41 mS/cm,将HS⁻生物氧化为单质硫。顶部排放气经消泡喷淋后直接排放大气。经离心分离单质硫,滤液进入膜分离过滤器中,操作压力为0.8 MPa,操作温度为35℃~45℃,pH值为6.0~8.5。富集硫酸盐浓度为9.6 g/L,进入生物厌氧反应器,在pH值为6.8~7.2范围,温度为35℃内,硫酸盐转化为硫化物,出水还原液中SO₄²⁻浓度在0.05 g/L,返回生物好氧反应器再处理。称重单质硫重量为26.86 g/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv,曝气排放气硫化氢含量小于0.06mg/m³,单质硫回收率大于99%。

[0046] 实施例3高碳高硫天然气生物脱硫过程

[0047] 待处理为天然气井开采出的高碳高硫天然气(v/v),其主要组分为:40% CO₂、8% H₂S,CS₂/CH₃SH/COS 2000ppm,52% N₂。天然气压力:4.0 MPa。

[0048] 100 Nm³/h高碳高硫天然气进入化学吸收塔,碱液pH值为9.0,循环量为30.75 m³/h经气液逆流接触,实现硫化氢的化学吸收。富H₂S的碱液进入生物好氧反应器,HS⁻在空气曝气量43.4 m³/h、ORP值维持在-330mV~-350mV范围内,导电率稳定在约56 mS/cm,将HS⁻生物氧化为单质硫。顶部排放气经消泡喷淋后直接排放大气。经离心分离单质硫,滤液进入膜分离过滤器中,操作压力为1.6MPa,操作温度为30℃~40℃,pH值为7.5~8.5,得到富集硫酸盐浓度为16 g/L。之后进入生物厌氧反应器,pH值范围为6.5~6.9,温度为28℃内,硫酸盐转化为硫化物,出水还原液中SO₄²⁻浓度在0.06 g/L,返回生物好氧反应器再处理。称重单质硫重量为4.3 kg/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv,曝气排放气硫化氢含量小于0.06 mg/m³,单质硫回收率大于99%。

[0049] 实施例4酸性水汽提气生物脱硫过程

[0050] 待处理为单质硫回收装置酸性水汽提气(v/v),其主要组分为:40% CO₂、20% H₂S,40%N₂。废气压力:0.3MPa。

[0051] 100 Nm³/h单质硫回收装置酸性水汽提气进入化学吸收塔,碱液pH值为9.5,循环量为5.77 m³/h经气液逆流接触,实现硫化氢的化学吸收。富H₂S的碱液进入生物再生塔,HS⁻在空气曝气量8.13 m³/h、ORP值维持在-330mV~-350mV范围内,导电率稳定在约71 mS/cm,将HS⁻生物氧化为单质硫。顶部排放气经消泡喷淋后直接排放大气。经离心分离单质硫,滤液进入膜分离过滤器中,操作压力为1.0 MPa,操作温度为25℃~35℃,pH值为6.0~8.5,得到富集硫酸盐浓度为38 g/L。之后进入生物厌氧反应器,在pH值为范围6.7~7.5,温度为32℃内,硫酸盐转化为硫化物,出水还原液中SO₄²⁻浓度在0.15 g/L,返回生物好氧反应器再处理。称重单质硫重量为805.8 g/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv,曝气排放气硫化氢含量小于0.06mg/m³,单质硫回收率大于99%。

[0052] 实施例5煤化工装置低温甲醇洗工艺再生酸气生物脱硫过程

[0053] 待处理为煤化工低温甲醇洗工艺再生酸气(v/v),其主要组成为:77% CO₂、18%

H₂S、5% N₂,再生酸气压力为常压。

[0054] 100 Nm³/h煤化工装置低温甲醇洗再生酸气进入化学吸收塔,碱液pH值为9.1,循环量为1.73m³/h经气液逆流接触,实现硫化氢的化学吸收。富H₂S的碱液进入生物再生塔,HS⁻在空气曝气量2.44 m³/h、ORP值维持在-340mV~-350mV范围内,导电率稳定在约65mS/cm,将HS⁻生物氧化为单质硫。顶部排放气经消泡喷淋后直接排放大气。经离心分离单质硫,滤液进入膜分离过滤器中,操作压力为0.8 MPa,操作温度为20℃~50℃,pH值为7.0~8.5,得到富集硫酸盐浓度为46.8 g/L。之后进入生物厌氧反应器,在pH值为6.7~7.0范围,温度为30℃内,硫酸盐转化为硫化物,出水还原液中SO₄²⁻浓度在0.12 g/L,返回生物好氧反应器再处理。称重单质硫重量为241.7 g/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv,曝气排放气硫化氢含量小于0.06mg/m³,单质硫回收率大于99%。

[0055] 实施例6炼厂催化干气生物脱硫过程

[0056] 待处理为炼厂催化干气,其主要组分为:29% H₂、18%空气、24% CH₄、16% C₂H₆、10% C₃H₆、2%CO₂、1.0% H₂S,炼厂催化干气压力为1.0 MPa。

[0057] 100 Nm³/h炼厂催化干气进入化学吸收塔,碱液pH值为8.6,循环量为0.96 m³/h经气液逆流接触,实现硫化氢的化学吸收。富H₂S的碱液进入生物再生塔,HS⁻在空气曝气量1.35 m³/h、ORP值维持在-340mV~-360mV范围内,导电率稳定在约39 mS/cm,将HS⁻生物氧化为单质硫。顶部排放气经消泡喷淋后直接排放大气。经离心分离单质硫,滤液进入膜分离过滤器中,操作压力为1.5 MPa,操作温度为20℃~30℃,pH值为6.5~7.5,得到富集硫酸盐浓度为7.8 g/L。之后进入生物厌氧反应器,在pH值为7.0~7.5范围,温度为28℃内,硫酸盐转化为硫化物,出水还原液中SO₄²⁻浓度在0.06 g/L,返回生物好氧反应器再处理。称重单质硫重量为134.3 g/h。净化尾气中硫化氢含量小于4 ppmv,曝气排放气硫化氢含量小于0.06mg/m³,单质硫回收率大于99%。

