



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105623765 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201410704948. 5

(22) 申请日 2014. 11. 27

(71) 申请人 上海碧科清洁能源技术有限公司

地址 200127 上海市浦东新区浦建路 76 号
由由国际广场 23 楼

申请人 中国科学院大连化学物理研究所

(72) 发明人 龙宝玉 康国栋 吴鸣 曹义鸣
杜炼 李萌 华从贵 周美青

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 江磊

(51) Int. Cl.

C10L 3/10(2006. 01)

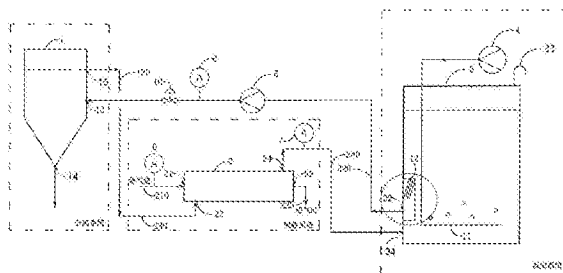
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

一种气体分离设备及其使用方法

(57) 摘要

本发明提供了一种气体分离设备,该设备用来从中性的非水溶性气体中除去酸性或碱性的水溶性杂质气体,该分离设备包括:(i) 分离系统,其包括沉淀器;(ii) 吸收系统,其包括膜接触器,所述膜接触器中包括膜丝,所述膜丝将所述膜接触器内的空间分隔成气相侧和液相侧;(iii) 反应系统,其包括生物反应器;其中,所述膜接触器与生物反应器相连,所述生物反应器与所述沉淀器相连,所述沉淀器与膜接触器相连。本发明还提供了使用所述气体分离设备从中性的非水溶性气体中除去酸性或碱性的水溶性杂质气体的方法。



1. 一种气体分离设备, 该设备用来从中性的非水溶性气体中除去酸性或碱性的水溶性杂质气体, 该分离设备包括:

(i) 分离系统, 其包括沉淀器, 该沉淀器包括位于底部的固相出口, 位于顶部的液相出口, 以及位于中部的沉淀器入口;

(ii) 吸收系统, 其包括膜接触器, 该膜接触器具有气体进口、吸收液入口、气体出口和液相出口, 所述膜接触器中包括膜, 所述膜将所述膜接触器内的空间分隔成气相侧和液相侧;

(iii) 反应系统, 其包括生物反应器, 该生物反应器具有液相入口、曝气风机、曝气系统、脱气装置和反应器出口;

其中, 所述膜接触器的液相出口与生物反应器的液相入口相连, 所述生物反应器的反应器出口与所述沉淀器入口相连, 所述沉淀器的液相出口与膜接触器的吸收液入口相连。

2. 如权利要求 1 所述的气体分离设备, 其特征在于, 所述反应系统中的脱气装置选为以下结构中的一种:

(1) 在脱气装置之上的上部设置有与竖直方向呈 $0 \sim 90$ 度角的斜板; 或

(2) 在脱气装置之上的上部设置有与竖直方向呈 $0 \sim 90$ 度角的斜板, 同时在所述斜板上设置与水平方向呈 $0 \sim 90$ 度角的齿状物。

3. 如权利要求 1 所述的气体分离设备, 其特征在于, 所述中性的非水溶性气体选自以下的一种或多种化合物: 沼气, 直链、支链或环状的单烯烃式或多烯烃式 C_2-C_4 烯, 直链、支链或环状的 C_2-C_4 烷烃, 直链、支链或环状的单炔基或多炔基 C_2-C_4 炔; 所述酸性或碱性的水溶性杂质气体选自以下化合物中的一种或多种: 硫化氢、二氧化碳、氨、氯气、氯化氢、二氧化硫。

4. 如权利要求 1 所述的气体分离设备, 其特征在于, 所述膜接触器中的膜是聚四氟乙烯膜、聚偏氟乙烯膜、全氟烷氧基树脂膜、聚全氟乙丙烯膜, 其重均分子量为 $8,000,000 \sim 10,000,000$, 优选是这些材料的中空纤维膜的形式, 该中空纤维膜的外径为 $0.4 \sim 4\text{mm}$, 膜厚度为 $0.1 \sim 1\text{mm}$, 优选 $0.2\text{mm} \sim 0.6\text{mm}$, 膜孔的平均孔径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$, 优选 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$, 再优选 $0.8 \sim 3 \mu\text{m}$, 膜的孔隙率为 $10\sim 60\%$, 优选 $20\sim 50\%$, 更优选 $30\sim 40\%$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的气体分离设备, 其特征在于, 所述膜接触器还包括以下应急系统和缓冲系统中的一种或两种:

(iv) 应急系统, 该应急系统包括旁路管道, 该旁路管道中设置有控制阀, 该旁路管道一端与所述沉淀器的液相出口相连, 另一端与所述反应系统的液相入口相连;

(v) 缓冲系统, 该缓冲系统包括缓冲罐, 该缓冲罐具有液体进口和液体出口, 所述缓冲罐液体进口与沉淀器的液相出口相连, 所述缓冲罐液体出口与膜接触器的吸收液入口相连, 另外所述缓冲罐液体出口还分别经由阀门与所述生物反应器的液相入口以及沉淀器的沉淀器入口相连。

6. 如权利要求 1 所述的气体分离设备, 其特征在于, 在所述分离系统、吸收系统、反应系统、应急系统和缓冲系统之内或者之间任选地设置一个或多个选自以下的装置: 测量仪器、控制阀、泵、温度调节装置、压力调节装置。

7. 一种用来从中性的非水溶性气体中除去酸性或碱性的水溶性杂质气体的方法, 该方法使用权利要求 1-6 中任一项所述的气体分离设备, 该方法包括以下步骤:

(1) 经由气体进口将含有酸性或碱性的水溶性杂质气体的中性的非水溶性气体引入所述膜接触器内的气相侧,经由吸收液入口将吸收液引入所述膜接触器内的液相侧,使得所述杂质气体透过所述膜进入液相侧,溶解在所述吸收液之内,溶解有所述杂质气体的吸收液从液相出口排出,而中性的非水溶性气体不透过所述膜,保留在所述气相侧,从气体出口排出;

(2) 步骤(1)得到的含有杂质气体的吸收液送入所述生物反应器中,将至少一部分杂质气体转化为固体杂质,将包含固体杂质的经过生物反应处理的吸收液从反应器出口引出;和

(3) 经由沉淀器入口将步骤(2)得到的包含固体杂质的经过生物反应处理的吸收液送入沉淀器,进行沉淀分离,得到固体杂质和吸收液,吸收液输送至膜接触器的吸收液入口。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述中性的非水溶性气体是沼气,所述酸性或碱性的水溶性杂质气体是硫化氢气体,所述固体杂质是固态硫单质,所述吸收液是包含 CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} 以及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的水溶液。

9. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述膜接触器还包括以下应急系统和缓冲系统中的一种或两种:

(iv) 应急系统,该应急系统包括旁路管道,该旁路管道中设置有控制阀,该旁路管道一端与所述沉淀器的液相出口相连,另一端与所述反应系统的液相入口相连;

(v) 缓冲系统,该缓冲系统包括缓冲罐,该缓冲罐具有液体进口和液体出口,所述缓冲罐液体进口与沉淀器的液相出口相连,所述缓冲罐液体出口与膜接触器的吸收液入口相连,另外所述缓冲罐液体出口还分别经由阀门与所述生物反应器的液相入口以及沉淀器的沉淀器入口相连;

当包括所述(iv)应急系统时,可以通过打开自动阀,将沉淀器中引出的吸收液中的一部分经由旁路管道直接输送到生物反应器的液相入口;

当包括所述(v)缓冲系统时,将沉淀器中引出的吸收液输送至缓冲罐中,然后至少一部分吸收液输送到膜接触器,任选地将缓冲罐中的一部分吸收液输送至沉淀器和生物反应器中的至少一者。

10. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,包含硫化氢的沼气和吸收液分别以错流形式或平行流形式在膜接触器中的气相侧和液相侧流动,硫化氢气体溶解在吸收液之后,转化为HS的形式保留在吸收液中;

在步骤(2)中,生物反应器内包含硫氧化菌,在向生物反应器中鼓入含有氧气的气体的条件下,吸收液中的HS在硫氧化菌和氧气的作用下转化为固体硫。

一种气体分离设备及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境工程及生物化工领域,具体来说,本发明提供了一种包括膜技术分离工艺的气体分离设备及其使用方法。

背景技术

[0002] 生物沼气是生物质燃料的一种,是目前化石能源的理想替代品,备受各国相关部门及研究机构的重视。生物沼气可来自于秸秆、人畜粪便、工业有机废水和污泥等的厌氧发酵。生物沼气中的主要成分是甲烷气体,另外还包含二氧化碳气体、硫化氢气体以及少量或微量的氮气、氢气和氧气等。

[0003] 硫化氢是一种高刺激性剧毒气体,在有氧和湿热条件下,不仅会引起设备和管路腐蚀,而且还会对大气环境造成污染,严重威胁人身安全。因此,我国环保标准严格规定:利用沼气能源时,沼气气体中硫化氢的含量不得超过 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。未经处理的沼气中,硫化氢的浓度一般为 $1\text{--}12\text{g}/\text{m}^3$,远远高于我国环保标准的规定。另外,硫化氢气体遇水则具有强腐蚀性,对于利用沼气发电或加热的设备,可造成严重的腐蚀现象。因此,硫化氢的脱除成为沼气使用过程中必不可少的一个环节。

[0004] 分离沼气中硫化氢气体的常规工艺方法是采用氢氧化钠溶液作为吸收剂,通过洗涤塔吸收沼气中硫化氢。此工艺最大的不足之处是化学品消耗极大,每处理 1 千克 H_2S 至少需要消耗质量浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 7.84 千克,并且随着运行时间的增加,此消耗量会不断增加。另外,采用洗涤塔吸收方式则造成设备施工难度大,维护不便以及生产安全要求较高等特点。为了增加洗涤塔内的传质效率,采用的填料材质需要耐酸碱性,增加了投资成本及运营成本。

[0005] 目前本领域中已经开发出了许多使用碱溶液湿法脱除沼气中的硫化氢的工艺,例如《化学工程师》杂志中文章编号:1002-1124(2008)01-0032-03 的沼气脱硫技术研究介绍关于碱性液体(NaOH 溶液)湿式脱硫法的原理和特点。其中指出实际运行中,湿法脱硫碱液的吸收受到流速、流量、温度等因素的影响, H_2S 的溶解度很可能达不到 100%,致使硫化氢的脱除率低于其他技术。另外,此过程产生的副产物 NaHS 再生时,可能产生有害物质硫酸盐和硫代硫酸盐,导致原辅材料的浪费和二次环境污染。

[0006] 生物处理方法是另外一种普遍采用的脱硫工艺,在此工艺中,通常首先在洗涤塔中将吸收剂喷淋在沼气的上,从沼气中吸收硫化氢,然后将吸收有硫化氢的吸收剂输送至生物反应器,并在生物反应器内发生生化反应。具体来说,在生物反应器中,吸收的硫化氢在自养硫氧化菌 *T. thioparus* (硫氧化菌) 以及曝气的条件下,转化成为生物硫磺及吸收液。固、液混合物经过沉淀器分离,将固体生物硫磺排出系统,而液相作为吸收液循环使用,最终实现沼气气体中分离硫化氢气体的目的。此工艺降低了碱性化学品的消耗量,即每处理 1 千克 H_2S 需要最多消耗质量浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 1.88 千克,另外,此工艺操作简单且产出副产物生物硫磺。

[0007] 中国发明专利申请第 201010535116.7 号记载了一种典型的生物脱硫设备,图 7 显

示了此种设备的示意图,该沼气生物脱硫装置包括相互隔离的上脱硫塔 3 和下脱硫塔 16,以及喷淋系统和回流系统,其中从上脱硫塔 3 底部进入的含硫化氢的沼气在填料 24 中不断向上输送,与通过输送管 23 打到填料上方再向下喷淋的含碱性营养液的液体逆向接触,硫化氢溶于碱性溶液中,同时,填料 24 中的脱硫细菌进一步利用营养液中的剩余溶解氧,促使硫化氢在填料 24 中转化成单质硫。另外,吸收了硫化氢的吸收液进一步输送到下脱硫塔中,在硫氧化菌以及曝气的作用下进一步将剩余的硫化氢转化为硫单质。

[0008] 此种工艺的不足之处是:由于使用洗涤塔填料 24 进行吸收反应时,液体输送时,需要输送泵提供较高的输送扬程,一方面满足吸收液由生物反应器输送至洗涤塔顶部的势能要求,另外一方面则需要克服管道和管件阻力损失。同样,采用洗涤塔填料吸收工艺除了上述操作、维护的不足之外,洗涤塔填料本身存在局限,即操作弹性范围较小,存在一定的气液比要求,容易产生沟流或者死端。另外,当部分项目的实际沼气产量较少时,采用洗涤塔填料吸收的工艺则投资成本相对较高。

[0009] 因此,人们仍然需要开发一种用于从沼气中脱除硫化氢的新工艺,此种工艺可以克服上述一种或多种问题,简化工艺和设备结构,同时还能确保较高的脱硫效果和安全性。

发明内容

[0010] 为了实现上述技术目的,本发明人将膜接触器技术运用于沼气中硫化氢脱除的工艺,并且将生物脱硫反应和固-液分离操作分开进行,降低了输送扬程,克服洗涤塔填料容易堵死等问题,同时降低投资成本,使其整个工艺能耗低、操作简单以及维护方便。

[0011] 本发明提供了一种气体分离设备,该设备用来从中性的非水溶性气体中除去酸性或碱性的水溶性杂质气体,该分离设备包括:

[0012] (i) 分离系统,其包括沉淀器,该沉淀器包括位于底部的固相出口,位于顶部的液相出口,以及位于中部的沉淀器入口;

[0013] (ii) 吸收系统,其包括膜接触器,该膜接触器具有气体进口、吸收液入口、气体出口和液相出口,所述膜接触器中包括膜,所述膜将所述膜接触器内的空间分隔成气相侧和液相侧;

[0014] (iii) 反应系统,其包括生物反应器,该生物反应器具有液相入口、曝气风机、曝气系统、脱气装置和反应器出口;

[0015] 其中,所述膜接触器的液相出口与生物反应器的液相入口相连,所述生物反应器的反应器出口与所述沉淀器入口相连,所述沉淀器的液相出口与膜接触器的吸收液入口相连。

[0016] 在本发明的一个实施方式中,所述反应系统中的脱气装置选为以下结构中的一种:

[0017] (1) 在脱气装置之上的上部设置有与竖直方向呈 $0 \sim 90$ 度角的斜板;或

[0018] (2) 在脱气装置之上的上部设置有与竖直方向呈 $0 \sim 90$ 度角的斜板,同时在所述斜板上设置与水平方向呈 $0 \sim 90$ 度角的齿状物。

[0019] 在本发明的另一个实施方式中,所述中性的非水溶性气体选自以下的一种或多种化合物:沼气,直链、支链或环状的单烯烃或多烯烃式 C_2-C_4 烯,直链、支链或环状的 C_2-C_4 烷烃,直链、支链或环状的单炔基或多炔基 C_2-C_4 炔;所述酸性或碱性的水溶性杂质气体选

自以下化合物中的一种或多种：硫化氢、二氧化碳、氨、氯气、氯化氢、二氧化硫。

[0020] 在本发明的另一个实施方式中，所述膜接触器中的膜是聚四氟乙烯膜、聚偏氟乙烯膜、全氟烷氧基树脂膜、聚全氟乙丙烯膜，其重均分子量为 8,000,000 ~ 10,000,000，优选是这些材料的中空纤维膜的形式，该中空纤维膜的外径为 0.4 ~ 4mm，膜厚度为 0.1 ~ 1mm，优选 0.2mm ~ 0.6mm，膜孔的平均孔径为 0.1 μm ~ 10 μm ，优选 0.5 μm ~ 5 μm ，再优选 0.8 ~ 3 μm ，膜的孔隙率为 10-60%，优选 20-50%，更优选 30-40%。

[0021] 在本发明的另一个实施方式中，所述膜接触器还包括以下应急系统和缓冲系统中的一种或两种：

[0022] (iv) 应急系统，该应急系统包括旁路管道，该旁路管道中设置有控制阀，该旁路管道一端与所述沉淀器的液相出口相连，另一端与所述反应系统的液相入口相连；

[0023] (v) 缓冲系统，该缓冲系统包括缓冲罐，该缓冲罐具有液体进口和液体出口，所述缓冲罐液体进口与沉淀器的液相出口相连，所述缓冲罐液体出口与膜接触器的吸收液入口相连，另外所述缓冲罐液体出口还分别经由阀门与所述生物反应器的液相入口以及沉淀器的沉淀器入口相连。

[0024] 在本发明的另一个实施方式中，在所述分离系统、吸收系统、反应系统、应急系统和缓冲系统之内或者之间任选地设置一个或多个选自以下的装置：测量仪器、控制阀、泵、温度调节装置、压力调节装置。

[0025] 本发明的另一个方面提供了一种用来从中性的非水溶性气体中除去酸性或碱性的水溶性杂质气体的方法，该方法使用本发明所述的气体分离设备，该方法包括以下步骤：

[0026] (1) 经由气体进口将含有酸性或碱性的水溶性杂质气体的中性的非水溶性气体引入所述膜接触器内的气相侧，经由吸收液入口将吸收液引入所述膜接触器内的液相侧，使得所述杂质气体透过所述膜进入液相侧，溶解在所述吸收液之内，溶解有所述杂质气体的吸收液从液相出口排出，而中性的非水溶性气体不透过所述膜，保留在所述气相侧，从气体出口排出；

[0027] (2) 步骤 (1) 得到的含有杂质气体的吸收液送入所述生物反应器中，将至少一部分杂质气体转化为固体杂质，将包含固体杂质的经过生物反应处理的吸收液从反应器出口引出；和

[0028] (3) 经由沉淀器入口将步骤 (2) 得到的包含固体杂质的经过生物反应处理的吸收液送入沉淀器，进行沉淀分离，得到固体杂质和吸收液，吸收液输送至膜接触器的吸收液入口。

[0029] 在本发明的一个实施方式中，所述中性的非水溶性气体是沼气，所述酸性或碱性的水溶性杂质气体是硫化氢气体，所述固体杂质是固态硫单质，所述吸收液是包含 CO_3^{2-} ， HCO_3^- ， SO_4^{2-} ， SO_3^{2-} 以及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的水溶液。

[0030] 在本发明的另一个实施方式中，所述膜接触器还包括以下应急系统和缓冲系统中的一种或两种：

[0031] (iv) 应急系统，该应急系统包括旁路管道，该旁路管道中设置有控制阀，该旁路管道一端与所述沉淀器的液相出口相连，另一端与所述反应系统的液相入口相连；

[0032] (v) 缓冲系统，该缓冲系统包括缓冲罐，该缓冲罐具有液体进口和液体出口，所述

缓冲罐液体进口与沉淀器的液相出口相连,所述缓冲罐液体出口与膜接触器的吸收液入口相连,另外所述缓冲罐液体出口还分别经由阀门与所述生物反应器的液相入口以及沉淀器的沉淀器入口相连;

[0033] 当包括所述 (iv) 应急系统时,可以通过打开自动阀,将沉淀器中引出的吸收液中的一部分经由旁路管道直接输送到生物反应器的液相入口;

[0034] 当包括所述 (v) 缓冲系统时,将沉淀器中引出的吸收液输送至缓冲罐中,然后至少一部分吸收液输送到膜接触器,任选地将缓冲罐中的一部分吸收液输送至沉淀器和生物反应器中的至少一者。

[0035] 在本发明的另一个实施方式中,在步骤 (1) 中,包含硫化氢的沼气和吸收液分别以错流形式或平行流形式在膜接触器中的气相侧和液相侧流动,硫化氢气体溶解在吸收液中之后,转化为 HS 的形式保留在吸收液中;

[0036] 在步骤 (2) 中,生物反应器内包含硫氧化菌,在向生物反应器中鼓入含有氧气的气体的条件下,吸收液中的 HS 在硫氧化菌和氧气的作用下转化为固体硫。

附图说明

[0037] 图 1 是根据本发明一个实施方式的气体分离设备的示意图;

[0038] 图 2 是根据本发明另一个实施方式的气体分离设备的示意图;

[0039] 图 3 是根据本发明另一个实施方式的气体分离设备的示意图;

[0040] 图 4 是图 1 的圆形虚线所示部位的局部放大图,显示脱气装置的一种实施方式。

[0041] 图 5 是图 1 的圆形虚线所示部位的局部放大图,显示脱气装置的第二种实施方式。

[0042] 图 6 是图 1 的圆形虚线所示部位的局部放大图,显示脱气装置的第三种实施方式。

[0043] 图 7 是采用脱硫塔的现有技术的气体分离设备的示意图。

[0044] 图 1-6 所示的本发明实施方式中的附图标记所表示的对象如下所示,在本发明中,相同或类似的对象用相同的编号来表示:

[0045]	1 沉淀器	2 膜接触器	3 生物反应器	4 曝气风机
[0046]	5 循环泵	6 测量仪器	7 测量仪器	8 测量仪器
[0047]	9 控制阀	10 控制阀	11 曝气系统	12 脱气装置
[0048]	13 沉淀器入口	14 固相出口	15 液相出口	21 沼气进口
[0049]	22 沼气出口	23 吸收液入口	24 液相出口	32 反应器出口
[0050]	33 排气孔	34 液相入口	90 旁路管道	102 缓冲罐
[0051]	104 泵	106 自动阀	120 管道	210 沼气引入管道

[0052]	220 沼气输出管道	230 吸收液进入管道	124 齿状物	240 液相引出管道
--------	------------	-------------	---------	------------

[0053] 320 管道 122 斜板

[0054] 图 7 是引自现有技术的设备的示意图,其编号独立于本发明。关于图 7 所示的设备编号的描述,参见中国发明专利申请第 201010535116.7 号,该申请全文参考结合入本文中。

具体实施方式

[0055] 本文所公开的“范围”以下限和上限的形式。可以分别为一个或多个下限,和一个或多个上限。给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的。选定的下限和上限限定了特别范围的边界。所有可以这种方式进行限定的范围是包含和可组合的,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如,针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围,理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外,如果列出的最小范围值 1 和 2,和如果列出了最大范围值 3,4 和 5,则下面的范围可全部预料到:1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。

[0056] 在本发明中,除非有其他说明,数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示,其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数,“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。

[0057] 如果没有特别指出,本说明书所用的术语“两种”指“至少两种”。

[0058] 在本发明中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有实施方式以及优选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0059] 在本发明中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0060] 在本发明中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有步骤可以顺序进行,也可以随机进行,但是优选是顺序进行的。例如,所述方法包括步骤 (a) 和 (b),表示所述方法可包括顺序进行的步骤 (a) 和 (b),也可以包括顺序进行的步骤 (b) 和 (a)。例如,所述提到所述方法还可包括步骤 (c),表示步骤 (c) 可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤 (a)、(b) 和 (c),也可包括步骤 (a)、(c) 和 (b),也可以包括步骤 (c)、(a) 和 (b) 等。

[0061] 在本发明中,如果没有特别的说明,本文所提到的“包括”表示开放式,也可以是封闭式。例如,所述“包括”可以表示还可以包含没有列出的其他组分,也可以仅包括列出的组分。

[0062] 为了保证叙述文字的清楚以便于本领域技术人员理解本发明,在以下的说明书中主要针对“从沼气中除去硫化氢”的操作目的描述本发明的具体实施方式,但是在此需要理解的是,本发明的设备和方法也可以用来从其他的目标气体中除去其他的杂质气体,只要目标气体和杂质气体分别具有与沼气和硫化氢类似的特性,可以通过相同或类似的机理进行分离即可。例如,目标气体可以是对酸和碱没有反应活性的非水溶性气体,如通过石油化工、煤炭干馏、生物发酵等工艺制备的各种烃类气体,以及在有机合成、高分子聚合等工艺中作为副产物或尾气的各种烃类气体,如直链、支链或环状的单烯烃或多烯烃 C_2-C_4 烯,直链、支链或环状的 C_2-C_4 烷烃,直链、支链或环状的单炔基或多炔基 C_2-C_4 炔,以及上述烃类气体的混合物。可以从这些烃类气体中除去的杂质气体除了硫化氢以外,还可以包括依据不同来源和工艺而在上述烃类气体中经常包含的其它杂质气体,例如二氧化碳、氨、氯气、氯化氢、二氧化硫。根据杂质气体的不同,本领域技术人员可以有针对性地对吸收液的组成进行选择,如果需要脱除的杂质气体包括二氧化硫、二氧化碳之类的气体,则可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、浓氨水、有机胺、一乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、配方 / 活化甲基二乙醇胺 (MDEA)、改性 MDEA 溶液等化学吸收机理的吸收剂以及加压水、甲醇、碳酸丙烯酯以及 N-甲基吡咯烷酮等物理吸收机理的吸收剂。如果需要脱除的杂质气体是氨,则可使用水

或者酸性溶液作为吸收剂。

[0063] 本发明的气体分离设备主要包括吸收系统、反应系统和分离系统,另外还可以任选地包括应急系统和缓冲系统中的一种或两种。

[0064] 图 1 显示了本发明的气体分离设备的一个实施方式,该设备包括吸收系统、反应系统和分离系统。

[0065] 吸收系统包括一个或多个膜接触器 2,该膜接触器 2 通过沼气进口 21 与沼气引进管道 210 相连,通过沼气出口 22 与沼气输出管道 220 相连,通过吸收液入口 23 与吸收液进入管道 230 相连,以及通过液相出口 24 与液相引出管道 240 相连。

[0066] 所述膜接触器可以水平放置,也可以竖直放置,或者在使用多个膜接触的情况下,可以根据需要以组合的方式进行设置。膜接触器可以单独放置,也可悬挂、固定在生物反应器或沉淀器的内壁或外壁上;膜接触器也可固定在生物反应器或者沉淀器内,并且膜接触器为全浸泡或半浸泡在生物反应器或者沉淀器的液体中,也可安装或固定在液面上。

[0067] 在膜接触器中,用膜材料将膜接触器内的空间分为气体侧和液体侧。包含硫化氢的沼气在气体侧流过,而吸收液则在液体侧流过。气体和液体可以是错流、逆流、平行流的方式流动,或者可以是上述两种或三种方式组合的形式进行流动。

[0068] 本发明使用的膜优选是具有耐腐蚀性、高疏水性和不易磨损等特征的膜,以确保吸收剂长期停留在膜的液相侧而不渗透至气相侧,并且在气、液为湍流流动形式时,膜材料的机械性能较好,以防止膜材料本身损坏。在本发明的一个实施方式中,所述膜由选自以下的材料制成:聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、全氟烷氧基树脂 (PFA)、聚全氟乙丙烯 (FEP) 等,这些聚合材料的分子量为 8,000,000 至 10,000,000,优选 8,500,000 至 9,500,000,更优选 8,800,000 至 9,000,000。本发明优选的膜是聚四氟乙烯膜。

[0069] 膜接触器之内的膜可以以任意所需的形式设置,例如,可以以平行的方式设置一个或多个膜,将膜接触器内部分隔出独立的空间,将这些独立的空间分别用作气体侧或液体侧。在本发明的一个实施方式中,将大量中空纤维形式的膜设置在膜空间内,该中空纤维的内部作为气相侧,将纤维的外部作为液相侧。在本发明中,术语“中空纤维形式的膜”、“中空纤维”或“中空纤维膜”与术语“膜丝”可以等价替换。在另一个实施方式中,也可以将该中空纤维的外部作为气相侧,将纤维的内部作为液相侧。中空纤维可以提供比较高的气液接触比表面积,在确保吸收充分接触的同时,气相停留时间短,液相阻力损失低,整个装置占地面积小等特点。

[0070] 在本发明的一个实施方式中,所述中空纤维膜的外径为 0.4mm-4mm,优选 0.6mm-2.0mm,膜厚度为 0.1mm-1mm,优选 0.2mm-0.6mm。

[0071] 在本发明的一个实施方式中,使用聚四氟乙烯中空纤维膜,其孔隙率为 10%~60%,优选 20%~50%,再优选 30%~40%;膜孔的平均孔径为 0.1 μm ~10 μm ,优选 0.5 μm ~5 μm ,再优选 0.8~3 μm 。水中测试的泡点压力为 0.1bar~5.0bar,优选 0.5bar~4.0bar,再优选 1.5bar~3.5bar。

[0072] 在本发明中,在使用中空纤维膜的情况下,用“膜丝填充率”来表示全部的中空纤维膜所占据的体积相对于膜接触器总容积的体积比,当膜组件内的膜丝平行排布时,也可以表示为膜丝所占截面积(包括膜空腔所占截面积)与膜组件内部横截面积的比值。在本发明的一个实施方式中,使用中空纤维膜接触器的组件内膜丝填充率为 30%~80%,优选

40%~70%，再优选 50%~65%。

[0073] 可选地，在沼气引进管道 210 上设置有测量仪器 6，其可为压力表、流量计、温度计、电导仪、电极电势测量仪中的一种或多种，另外，尽管图中没有显示，在沼气输出管道 220 上也可以任选地设置测量仪器，例如压力表、流量计、温度计、电导仪、电极电势测量仪中的一种或多种。用这些测量仪器来检测和控制膜接触器中气体的相应参数。在液相引出管道 240 上设置有测量仪器 7，其可以是温度计、压力计、流量计、浓度检测仪、电导率测量仪、氧化还原电位（或溶氧）测量仪、pH 检测仪中的一种或多种，在吸收液进入管道 230 上也可以设置有类似的测量仪器，用这些测量仪器来检测和控制膜接触器中液体的温度、压力、流速、特定组分的浓度、电导率、氧化还原电位以及 pH 值。在本发明的一个优选的实施方式中，将所述测量仪器与一个或多个自动控制装置相连，以对膜接触器内的状态进行自动控制。

[0074] 吸收剂在该膜接触器 2 中的液相侧流过，吸收剂可以是包含以下阴离子的水溶液： CO_3^{2-} ， HCO_3^- ， SO_4^{2-} ， SO_3^{2-} 以及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，阳离子可以是钠等碱金属以及少量的重金属离子。另外，该吸收液中还可包含硫氧化菌以及微量的固体硫磺。在吸收液从液相侧流过的同时，含有硫化氢的沼气在气相侧流过。在膜和吸收液的共同作用下，硫化氢透过膜孔传质到达液相侧，与吸收液发生反应，生成 HS 留在吸收液中，而脱除硫化氢后的沼气则通过沼气输出管道 220 排出，而含有 HS 的吸收液则通过液相引出管道 240 进入生物反应器 3 中。

[0075] 反应系统包括生物反应器 3、曝气风机 4、曝气系统 11、以及脱气装置 12、排气孔 33 等。所述生物反应器 3 包括反应器出口 32 和液相入口 34。其中液相引出管道 240 与生物反应器 3 的液相入口 34 相连，用以将从膜接触器 2 留出的含有 HS 的吸收液通入生物反应器 3 内。曝气系统 11 位于生物反应器 3 的底部，并与曝气风机 4 相连；在曝气系统 11 上开设有多个气孔，以利于由曝气风机 4 产生的气体鼓入生物反应器 3 的底部，并向上扩散。曝气系统 11 和曝气风机 4 的作用是向生物反应器 3 中吹入含有氧气的气体，例如空气、氧气等。生物反应器 3 为全混反应器，气相主要成分为空气或含氧气体，液相主要成分为无机溶液，阳离子为钠离子，阴离子主要包括硫的化合物、碳酸根和碳酸氢根，随着反应的进行，其中可能会带入硫磺颗粒。在该生物反应器 3 中添加有硫氧化菌，溶解在吸收液中。本发明使用的硫氧化菌可以是本领域公知的种类，例如自养硫氧化菌、嗜酸氧化亚铁硫杆菌、喜温嗜酸硫杆菌、嗜酸氧化硫硫杆菌、嗜热硫氧化硫化杆菌、万座嗜酸菌等。在反应没开始前，吸收液中不含有硫化氢或者硫氢根离子，随着反应的进行，膜接触器中吸收了硫化氢的吸收液进入反应器中，在生物反应器 3 中，在硫氧化菌和曝气的作用下，吸收液中的 HS 离子转化成单质生物硫磺，进一步曝气生成碱性阴离子及微量的 SO_4^{2-} ， SO_3^{2-} 以及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。由于吸收的 HS 离子转化为单质生物硫磺固体，且再生出用于吸收的阴离子，故可循环使用此吸收剂。主反应是： $2\text{HS} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{OH}^-$ 。在本发明中，将通过硫氧化菌以生物技术氧化得到的单质硫称为“单质生物硫磺”或“生物硫磺”。生物硫磺可以作为副产品用于农药、化肥和部分化学品的原料。

[0076] 对于在生物反应器内发生的将硫化氢转化为硫单质的生物反应，需要提供最佳环境以促进生物生长。在本发明的一个实施方式中，生物反应器内的工艺控制参数包括：生物反应器内的液体电导率为 $40\text{ms/cm} \sim 60\text{ms/cm}$ ，优选 $45\text{ms/cm} \sim 58\text{ms/cm}$ ，再优选 $52\text{ms/cm} \sim 57\text{ms/cm}$ ；生物反应器内的液体氧化还原电位为 $-280\text{mv} \sim -410\text{mv}$ ，优选 $-300\text{mv} \sim -380\text{mv}$ ，

再优选 $-330\text{mv} \sim -370\text{mv}$;生物反应器内的液体 pH 值为 $7.5 \sim 9.2$ 、优选 $7.9 \sim 8.9$,再优选 $8.3 \sim 8.7$;生物反应器内的液体温度为 $25^{\circ}\text{C} \sim 43^{\circ}\text{C}$,优选 $30^{\circ}\text{C} \sim 38^{\circ}\text{C}$,再优选 $33^{\circ}\text{C} \sim 36^{\circ}\text{C}$,确保生物反应器正常运行。在所述生物反应器的液体中,所述硫氧化菌的浓度可以为 $2.8 \times 10^{21} \sim 1.9 \times 10^{23}$ 个 / 升。可以补加硫氧化菌,使得生物反应器的液体中具有上述所需浓度。

[0077] 由于生物反应器 3 是密闭的,曝气系统 11 一直在向生物反应器 3 内曝气以充进空气或含氧气体,其中的氧气在硫氧化菌的作用下,与 HS 反应被消耗掉,不参与反应的其他气体则一直累积在生物反应器 3 中,可能会导致反应器 3 内压力越来越高,为此,在生物反应器 3 的顶部设置排气孔 33,将累积的不参与反应的气体排出,确保反应器处于常压状态。

[0078] 脱气装置 12 设置在生物反应器 3 的一侧,用于将由生物反应器 3 处理完毕后的液体中的气相脱除。所述液相脱气装置 12 可以是本领域公知的任意适合除去液相中掺杂的气体的装置,例如可以是滤膜或过滤器。在本发明的一个实施方式中,所述液相脱气装置 12 也可以是如图 4 所示,在该脱气装置 12 内部的上部设置有斜板 122,其与竖直方向成大于零度且小于 90° 的锐角。该斜板 122 可以是木质、塑胶板、聚四氟乙烯板、偏氟聚四氟乙烯板、聚氨酯板等硬质板,也可以是厚的无纺布膜、聚四氟乙烯膜等,只要能保持伸展状态即可。当包含气体的液相碰到该斜板 122 时,气泡因为物理碰撞作用被打散,小气泡从生物反应器 3 顶部的排气孔 33 排出。

[0079] 在另一个实施方式中,所述脱气装置 12 的结构还可以如图 5 所示,与图 4 相比,该脱气装置 12 除了在其内的上部设置有与竖直方向呈锐角的斜板 122 外,还在斜板 122 上设置有与水平方向呈 $0 \sim 90^{\circ}$ 的齿状物 124。这一设计更便于气泡被打散,从而促进小气泡从生物反应器 3 顶部的排气孔 33 排出。在图 6 中,齿状物 124 设置为呈水平方向。与本领域常规的滤网、滤膜等脱气结构相比,本发明的脱气装置 12 通过使用上述斜板和齿状物,可以实现更高的脱气效率,并且本发明的此种结构不易被堵塞,从而显著降低了维护和更换成本。

[0080] 在本发明的一个实施方式中,生物反应器 3 的侧面设置有反应器出口 32,液相脱气装置 12 以粘结的方式,或通过法兰 / 螺栓固定在靠近该反应器出口 32 的生物反应器 3 的内壁侧,用于在进入循环泵 5 之前脱除液体中的气体,防止损坏循环泵 5。生物反应器 3 内的物料经脱气装置 12 后,从反应器出口 32 出来的只有液相,而生物反应器 3 中通入的含氧气体等气相则被脱气装置 12 阻挡在反应器 3 内。优选地,该脱气装置 12 位于生物反应器的侧面的下部。从生物反应器的反应器出口 32 流出的液体是通过上述生物反应除去了硫氢根离子的吸收液,其中另外还会包含一定量的硫氧化菌和生物硫磺固体。该液体物料通过循环泵 5 增压后,经过沉淀器入口 13 输送到沉淀器 1 中。在从生物反应器的反应器出口 32 到沉淀器入口 13 之间的管道 320 中可以任选地包括控制阀 10 和测量仪器 8,所述测量仪器可以包括压力表、温度计、流量计、pH 仪、电导率测量仪、电位测量仪、特定组分的浓度测量装置(例如固体颗粒计数器、硫氢根测量装置)等,用来对其中的液体物料的压力、浓度、pH 值等参数进行具体的检测和控制。

[0081] 分离系统包括沉淀器 1,该沉淀器 1 包括位于底部的固相出口 14、位于顶部的液相出口 15,以及位于中部的沉淀器入口 13。其中,该沉淀器入口 13 经由管道 320 与反应器出口 32 连接,使得经由生物反应器 3 处理后的液固混合相进入沉淀器 1 进行分离。因为从生

物反应器 3 出来的液固混合相中除了已经被再生的吸收液外,还含有一定量的硫化菌和生成的生物硫磺。随着进入沉淀器 1 的液体增多,液面上升至液相出口 15 处,因为沉淀器的液位与膜接触器之间的高度差导致的压差,液相会通过液相出口 15 顺着管道 120 流到吸收液进入管道 230 进行回收,并最终再进入膜接触器 2 重新参与膜接触器 2 里面的反应。所述压差是与沼气的进气压力相适应的,亦即沼气的来气压力是预先确定的,而需要多高的沉淀器 1 则根据来气压力来确定。如实施例中的举例来说,当来气压力为 3kPa 时,沉淀器高度为 6m,而沉淀器内的液位高度为 5.5m 左右,从而保证液相的压力差与来气压力相适应,并能保证体系的正常运转。而经过沉淀后,其中所含的生物硫磺沉入沉淀器 1 的底部,并经由固相出口 14 排出。这样一来,如果不出现意外状况,一直有液体从沉淀器 1 流出,进入膜接触器 2 充当膜接触器 2 中的吸收剂,并且一直有从生物反应器 3 出来的液固混合物流入沉淀器 1 中进行分离。分离系统的作用是在进入膜接触器 2 之前尽量将生物硫磺分离,以免对膜接触器 2 的膜孔造成阻塞,影响膜接触器的使用寿命。经沉淀器 1 分离后,大量的固态硫磺被分离掉,液相则进入膜接触器 2 中作为吸收剂,该吸收剂可能会含有微量的固态硫磺残留。

[0082] 生物反应器 3 的液相出口处,生物硫磺的固体含量为 5 ~ 15g/ 升,而在沉淀器 1 内生物硫磺的固体含量为 50 ~ 150g/ 升。

[0083] 在本发明的一个优选实施方式中,本发明的设备还包括一个应急系统。如图 2 所示,所述应急系统包括连接沉淀器 1 的液相出口 15 与生物反应器 3 的液相入口 34 的一个旁路管道 90,所述旁路管道 90 上设置有一个控制阀 9,此阀门与以上所述膜接触器的气液相输出和输入管道上设置的一个或多个测量仪器相连。当这些测量仪器的测量结果在正常范围的时候,该控制阀 9 关闭,而当测量结果异常(例如过高)的时候,该控制阀 9 打开,使得从沉淀器 1 的液相出口 15 流出的吸收液经由旁路管道 90 直接通入反应系统当中,以防膜接触器 2 中液相或气相的压力过高而造成膜性能下降或者大量沼气的损失。具体来说,控制阀 9 与测量仪器 6 和 7 联动,并根据测量仪器 6 和 7 之间的数值差来判断是否出现异常情况,从而进行相应的闭、合。

[0084] 在本发明的另一个优选的实施方式中,如图 3 所示,为了更好地实现吸收液中硫磺的分离,还在沉淀器 1 与吸收系统的吸收液进入管道 230 之间设置缓冲系统。该缓冲系统包括一个或多个缓冲罐 102,其作用是更好的对硫磺进行沉淀、浓缩,从而将吸收液中硫磺进一步分离。这样,在缓冲罐 102 中,硫磺沉入底部,而吸收液作为上清液处于上层,达到进一步分离的目的。

[0085] 为防止硫磺在缓冲罐 102 底部持续沉积,在本发明的优选实施方式中,如图 3 所示,该缓冲系统还包括设置在缓冲罐 102 与吸收系统的吸收液进入管道 230 之间的泵 104,以及设置在泵 104 与沉淀器入口 13 之间的自动阀 106。由此,沉淀器的液相出口 15、缓冲罐 102、泵 104、自动阀 106、以及沉淀器入口 13 之间就形成回路。通过这个回路,增加的泵 104 一方面防止沉淀器 1 内的液位无法提供足够的压力损失,另一方面可以将未沉淀分离好的含生物硫磺的吸收液返回至沉淀器 1 进一步进行沉淀分离。在正常工作状态下,自动阀 106 间歇性地打开和关闭,从而规律性地将缓冲罐 102 内的吸收液返回至沉淀器 1 重新进行沉淀去除硫磺。在本发明的一个优选实施方式中,在缓冲罐 102 中设置有以下部件中的一种或多种,用来对缓冲罐 102 中的固体硫磺浓度、其它组分浓度、pH 值、压力、温度等参

数进行手动或自动化的检测：取样口、固体浓度测试仪、pH 计、温度测试仪、压力表等。在本发明的一个优选的实施方式中，缓冲罐 102 设置有取样口，定期从缓冲罐 102 内取出上清液以测量其中的硫磺固体含量。当超过极限值，出现异常情况时，即刻闭合自动阀门 106 形成通路，使得缓冲罐 102 内的物质全部返回至沉淀器 1 重新进行固液沉淀分离，同时达到清理缓冲罐 102 底部的作用。

[0086] 由此可见，在使用本发明的设备进行脱除沼气中的硫化氢的过程中，循环使用吸收液，首先在膜接触器 2 中将沼气中的硫化氢吸收到该吸收液中，并转化为 HS，然后在生物反应器 3 中，在硫氧化菌和氧气的作用下，将溶解在吸收液中的 HS 转化为生物硫磺固体单质，用液相脱气装置 12 脱除气体之后，将包含吸收液和硫磺固体的液固混合物输送到沉淀器 1 中进行固液分离，然后将分离除去了固体硫磺后的液相重新作为吸收液输送到膜接触器 2。在本发明的方法中，任选地使用旁路通道 90，在膜接触器中的工艺条件（特别是压力）异常或可能发生异常的情况下，将沉淀器 1 输出的作为吸收液的液体物料直接输送到生物反应器，从而消除上述异常情况。另外本发明的方法还任选地使用缓冲罐 102，使得沉淀器 1 输出的液相物料在其中暂时停留，以更彻底地除去吸收液中可能包含的生物硫磺单质固体。

[0087] 与使用喷淋吸收塔的现有技术相比，本发明存在以下优点：

[0088] 在本发明中，循环泵 5 的流量因为使用高比表面积、性能稳定的膜接触器 2 而大大降低，扬程则由于仅仅输送至沉淀器 1 而非洗涤塔填料也大幅度降低，另外，由于膜接触器内的气液分相流动，而阻力损失较小，故循环泵的扬程取决于沉淀器的高度和部分管件阻力损失。沉淀器的作用是不但确保进入膜接触器 2 的吸收剂全为液体，且提供膜接触器 2 内吸收剂流动过程中的阻力损失，确保整个系统内的吸收液循环。

[0089] 由于此系统中产生副产物硫磺，经沉淀器 1 分离后的液相中可能含有少量的固态硫磺，故必须采用本发明第一步中描述的膜接触器。这点利用本发明的膜接触器的如下特性：首先，PTFE 膜是疏水材料制成，材料表面不容易附着水或其他杂质，这样掺杂少量固态硫磺的液相吸收液经过膜接触器时，就容易对表面进行冲刷和更新；其次，膜孔孔径适中，不会因为过小而阻塞，也不会因为孔径过大而气相、液相互混，造成操作不稳定。

[0090] 以下通过实施例来具体说明本发明的一些特别优选的实施方式，但是本发明的保护范围由权利要求书所限定，而不仅限于这些实施例。

[0091] 实施例

[0092] 在以下实施例中，实施例 1-3 中使用的膜接触器是两个具有相同尺寸的并联的膜接触器，这两个膜接触器中使用不同的膜丝结构，即聚四氟乙烯中空纤维，其中聚四氟乙烯的重均分子量约为 9,000,000，膜丝的规格分别如下表 1 和表 2 所示：

[0093] 表 1：膜接触器 1 中膜丝的规格：

[0094]

性能	参数
膜材料	聚四氟乙烯
膜面积 (m ²)	108

根数	9000
膜丝外直径 (mm)	1.9
膜丝壁厚 (mm)	0.5
有效膜丝长度 (m)	2
孔隙率	~ 40%

[0095] 表 2 :膜接触器 2 中膜丝的规格 :

[0096]

性能	参数
膜材料	聚四氟乙烯
膜面积 (m ²)	108
根数	9000
膜丝外直径 (mm)	1.35
膜丝壁厚 (mm)	0.3
有效膜丝长度 (m)	2
孔隙率	~ 35%

[0097] 在以下实施例中,以 700Nm³/h 的流量处理沼气,沼气中硫化氢的体积含量为 1%,要求处理后的沼气中硫化氢含量不高于 100ppm。

[0098] 实施例 1

[0099] 在此实施例中,使用图 1 所示的设备进行沼气脱硫的操作,其中设备各个组成装置的具体规格如下 :

[0100] 表 3 本发明设备的规格

[0101]

编号	设备名称	主要参数	数量	备注
2	膜接触器	直径为 0.25m, 长度为 2.6m	2	并联, 无需高危操作平台
3	生物反应器	直径为 3.0m, 高度为 6.0m	1	
1	沉淀器	直径为 1.0m, 高度为 6.0m	1	
5	循环泵	额定流量为 25m ³ /h, 扬程为 10m	1	电机有效功率为 0.68Kw
4	鼓风机	额定风量为 30Nm ³ /h, 扬程为 6m	2	变频风机

[0102] 在该实施例 1 中, 通过膜接触器的沼气流量为 700Nm³/h 的流量处理沼气, 沼气中硫化氢的体积含量为 1%, 通过膜接触器的吸收液开始时为 1mol/升 NaHCO₃ 溶液和少量金属溶液以及硫氧化菌, 运行后除以上外还随着曝气氧化生成生物硫磺以及少量硫化物。膜接触器中吸收液的流量为 25m³/h, 吸收液的压力为 0.1MPa。在生物反应器中反应器液相入口处, 液体中的 HS 含量为 0.8mol/升, 生物反应器内的温度为 35℃ 左右, 压力为常压, 流出的液体电导率为 40 ~ 60ml · cm, 液体氧化还原电位为 -300 ~ -380, 液体 pH 值为 7.9 ~ 8.9, 液体中使用的硫氧化菌为嗜酸氧化硫杆菌, 其浓度为 2.8 × 10²¹ 个 / 升, 液相出口的流量为 25m³/h, 此处液体中 HS⁻ 的含量约为 0, 生物硫磺固体含量为 5 ~ 15g/升。曝气风机 4 的出口与生物反应器 3 连接并延伸且水平布置在生物反应器 3 底部, 曝气风机 4 选用变频风机, 具体来说是购自山东章丘鼓风机厂的罗茨鼓风机, 根据测试生物反应器的氧化还原电位而控制曝气风机的变频器, 实现实时改变曝气风机的出口风量而控制生物反应器内的溶氧含量。曝气系统 11 则包括曝气风机 4 出口管道以及管道上若干个曝气头, 曝气头是宜兴市祥达填料有限公司销售的球冠形可张微孔曝气器。

[0103] 沉淀器 1 是购自宜兴市天诚环保设备有限公司的高效组合沉淀器, 循环泵 5 是购自南方泵业股份有限公司的离心泵。在循环泵 5 所在的管道 320 上设置有测量仪器 8, 用来测量其中流过的流体的电导率、氧化还原电位、pH 值以及温度, 利用该测量仪器 8 检测生物反应器 3 内的运行情况, 并实现对气 / 电动控制阀 10 以及曝气风机 4 的调节和控制, 确保整个系统的正常运行。该分离系统中进行固液分离, 固体为生物硫磺, 从沉淀器 1 的下部排出, 分离后的液相溢流而从液相出口 15 留出, 流向膜接触器 2 的吸收液入口 23。在该液相出口 15 处流出的液体的组成与膜接触器 2 的吸收液入口处的吸收剂组成相同。

[0104] 使用本实施例所述的设备, 在上述工艺条件下进行沼气中硫化氢的脱除, 结果见下表 5。

[0105] 实施例 2: 包括应急系统的本发明设备

[0106] 本实施例的设备如图 2 所示, 除了另外包括应急系统以外, 其他的结构设计和工艺条件与实施例 1 完全相同。该应急系统包括旁路管道 90 和控制阀 9, 此阀门与膜接触器气液相进出管道上设置的压力测量仪器相连, 用于在膜接触器中处于非正常状态的时候, 开启阀门 9 而使得吸收液通过旁路管道 90 直接输送到生物反应器。

[0107] 当膜接触器中处于非正常状态的时候, 如果气相压力过低, 液相有可能通过膜进入气相, 造成互混; 如果气相压力过高, 则沼气组分会进入液相, 进而进入生物反应器中, 当

沼气在生物反应器中与氧气混合的时候,极易发生爆炸事故。一旦出现上述异常状况,便启动该应急系统,以保障膜接触组件正常运作,或者更换膜接触组件。

[0108] 在该实施例中,设备未出现异常状况,因此沼气脱硫化氢操作的结果与实施例 1 完全相同。

[0109] 实施例 3 :包括缓冲系统的本发明设备

[0110] 本实施例使用的缓冲系统如图 3 所示,采用与实施例 1 相同的设计和工艺参数,不同之处在于,为了更好地将吸收液中的硫磺分离,本实施例还在沉淀器 1 与吸收系统的吸收液进入管道 230 之间设置缓冲系统。该缓冲系统包括一个缓冲罐 102,其作用是更好的对硫磺进行沉淀、浓缩,从而将吸收液中硫磺进一步分离。这样,在缓冲罐 102 中,硫磺沉入底部,而吸收液作为上清液在上层,达到进一步分离的目的。

[0111] 其中使用的泵 104 与循环泵 5 相同,都是购自南方泵业股份有限公司的离心泵。缓冲罐 102 的直径为 0.3 ~ 3.0m,液位 0.6 ~ 2.5。在泵 104 与沉淀器入口 13 之间设置有自动阀 106。随着时间的累积,缓冲罐 102 中固体硫磺的含量逐渐增加。在缓冲罐 102 上设置有取样口,启动 5 天内,每隔 8 小时对上清液取样一次,测量其中硫磺固体的含量,从第 6 天开始,每天一次从缓冲罐取上清液测量其中的硫磺固体含量,当硫磺固含量超过 10g/升时,开启自动阀门 106,使得缓冲罐 102 内的物质全部返回至沉淀器 1 重新分离,同时达到清理缓冲罐 102 底部的作用。

[0112] 使用本实施例所述的设备,在上述工艺条件下进行沼气中硫化氢的脱除,结果见下表 5。

[0113] 比较例 :使用现有技术的设备进行沼气脱硫化氢操作

[0114] 在本比较例中,使用中国发明专利申请第 201010535116.7 号所述的设备进行沼气脱硫化氢的操作,其中设备规格如下表 4 所示 :

[0115] 表 4 :现有技术设备的规格

[0116]

编号	设备名称	主要参数	数量	备注
1	洗涤塔	直径为 1.0m, 高度为 13m	1	需至少 10 米高的维护操作平台
2	生物反应器	直径为 3.0m, 高度为 6.0m	1	
3	沉淀器	直径为 1.0m, 高度为 6.0m	1	
4	循环泵	额定流量为 80m ³ /h, 扬程为 20m	1	电机有效功率为 4.4Kw
5	鼓风机	额定风量为 30Nm ³ /h, 扬程为 6m	2	变频风机

[0117] 在该比较例中,所采用的各种工艺条件基本上与实施例 1 相同。

[0118] 下表 5 显示了本发明实施例 1-3 以及对比例进行沼气脱硫化氢的实验数据。

[0119]

	脱除率	沼气压力 损失	填料或膜丝比表 面积 m^2/m^3	泵扬程	硫磺固含 量
实施例 1	$\geq 96\%$	$< 20\text{kPa}$	500-1500	$< 50\text{kPa}$	$\sim 30\%$
实施例 2	$\geq 96\%$	$< 20\text{kPa}$	500-1500	$< 50\text{kPa}$	$\sim 30\%$
实施例 3	$\geq 98\%$	$< 20\text{kPa}$	500-1500	$< 50\text{kPa}$	$\sim 40\%$
对比例	$\geq 95\%$	$> 50\text{kPa}$	50-150	$> 100\text{kPa}$	$\sim 10\%$

[0120] 根据此实施例说明,发明的新工艺在循环泵能量消耗上约为传统生物脱硫工艺的 1/6,使用的吸收装置无需特殊的维护和操作平台,不但降低一次投资成本,而且降低维护风险。根据上表罗列的主要参数,通过本发明的实施例可以看出,利用本发明的装置及工艺脱除沼气中的硫化氢,由于使用聚四氟乙烯膜的膜接触器本身具有比表面积大、气液相分相流动、装置阻力损失小以及材料本身疏水等多方面特点,相比于对比例以及其他技术,此发明膜接触器比表面积高,而使得处理相同气量的沼气时,吸收设备占地面积小;在相同设备尺寸下,设备的比表面积大,传质面积则越大,使得硫化氢气体的脱除效率则越高;由于气液分相流动,而不发生直接接触传质,使经过此技术处理后的沼气无需再增加脱水装置;由于膜丝的材料是 PTFE (聚四氟乙烯),本身具有耐酸、耐碱、化学稳定性强等特点,故不需要传统的,如脱氨等预处理装置;由于此吸收设备的高度低,则需要输送吸收剂的扬程则降低而使得泵运行功率降低,达到运行成本低的目的;相比于对比例而言,本发明采用气液分相流动,避免了对比例中气体从下向上流动,而液体从上往下喷淋并且气液互相直接接触,而导致阻力损失较大的问题,从而采用本发明沼气压力损失较低,可降低输送设备的能耗。

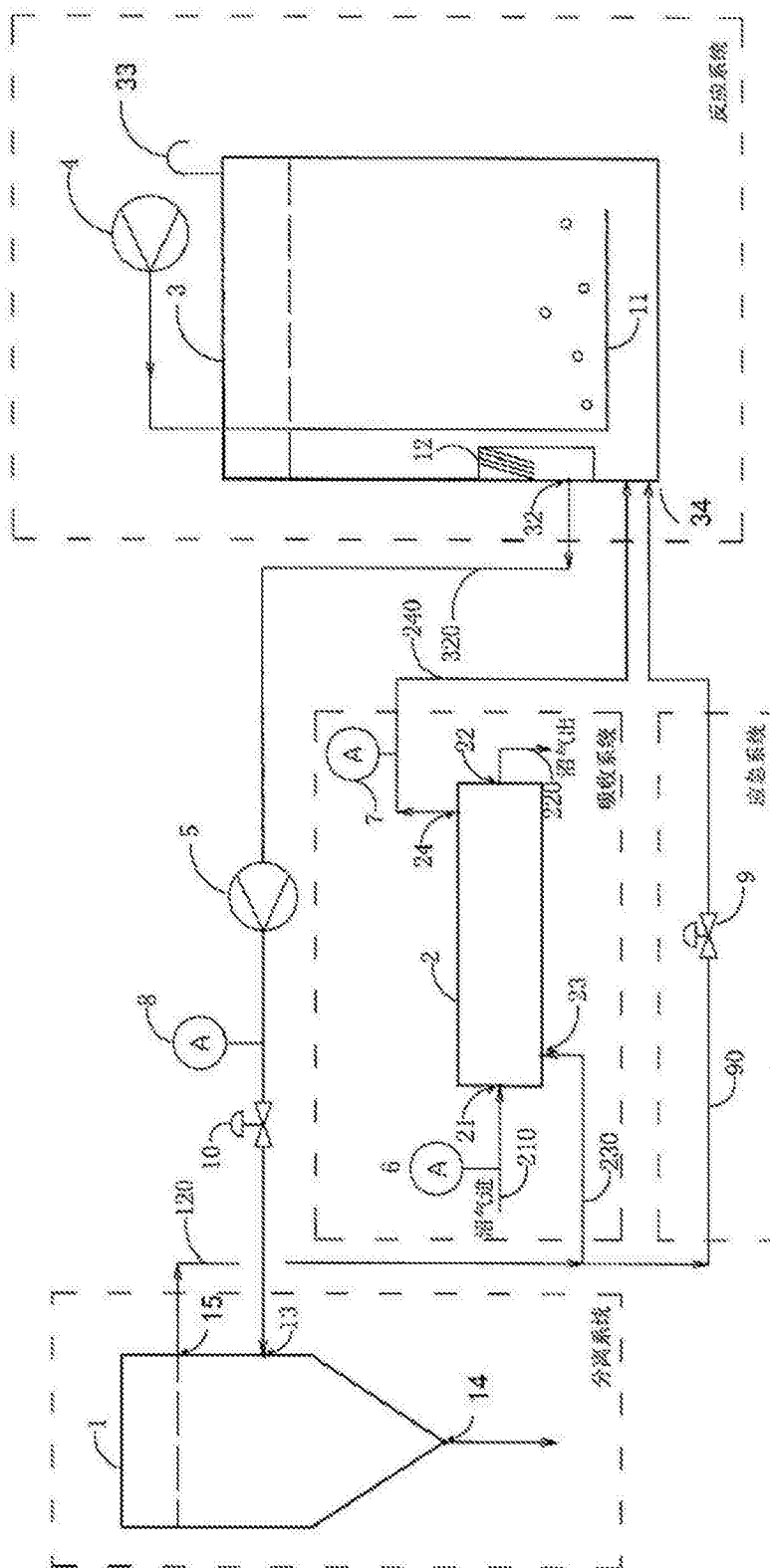


图 2

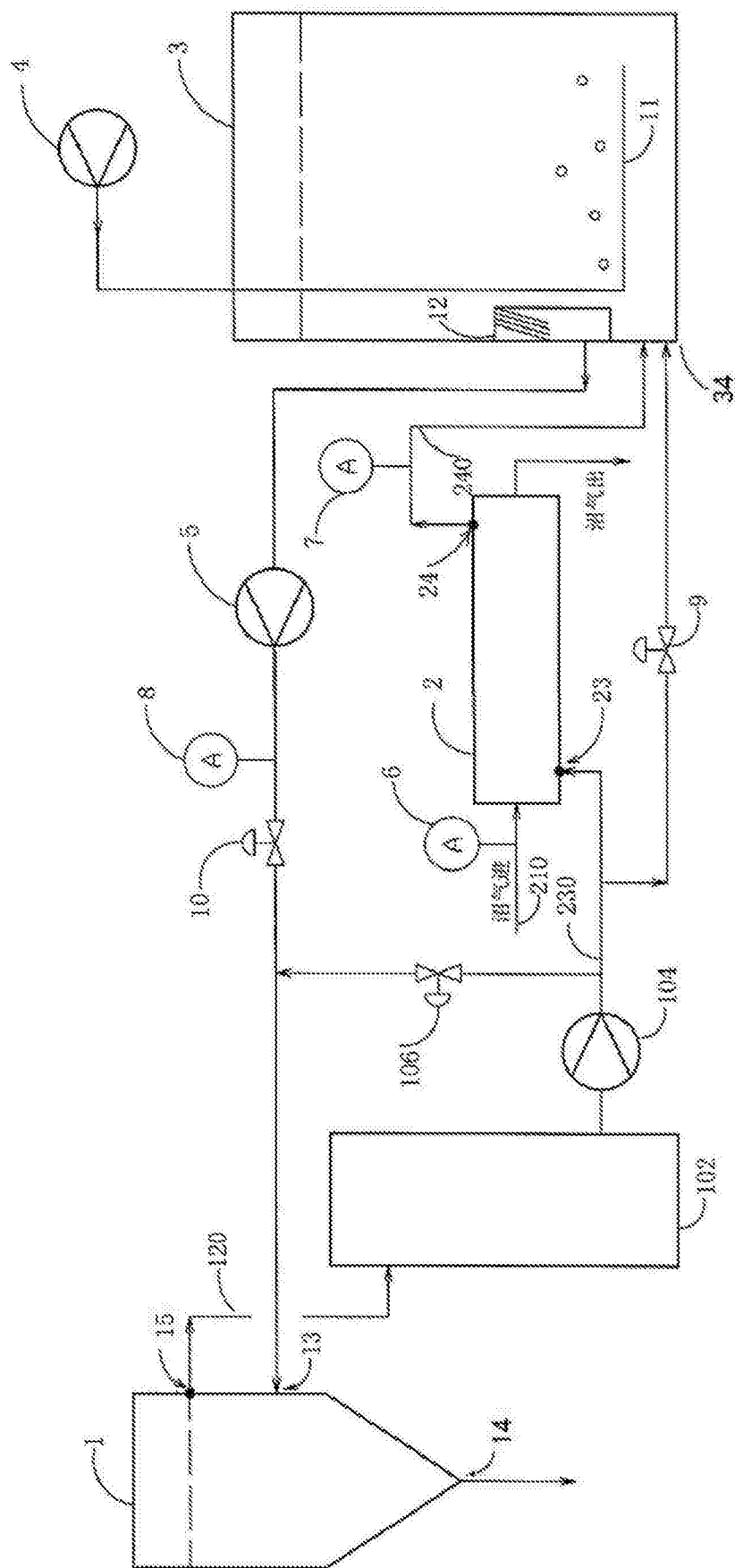


图 3

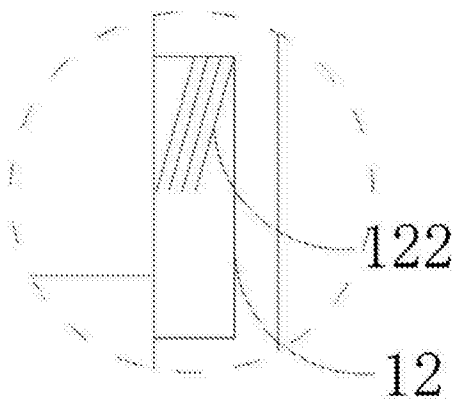


图 4

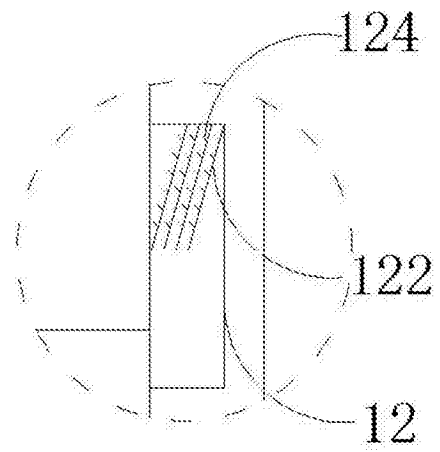


图 5

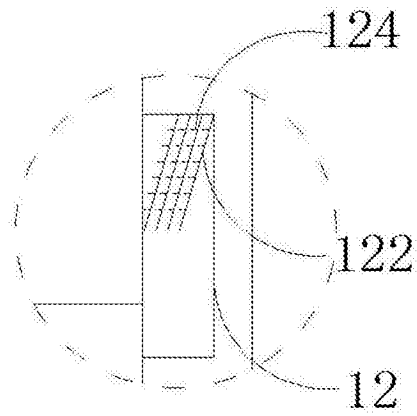


图 6

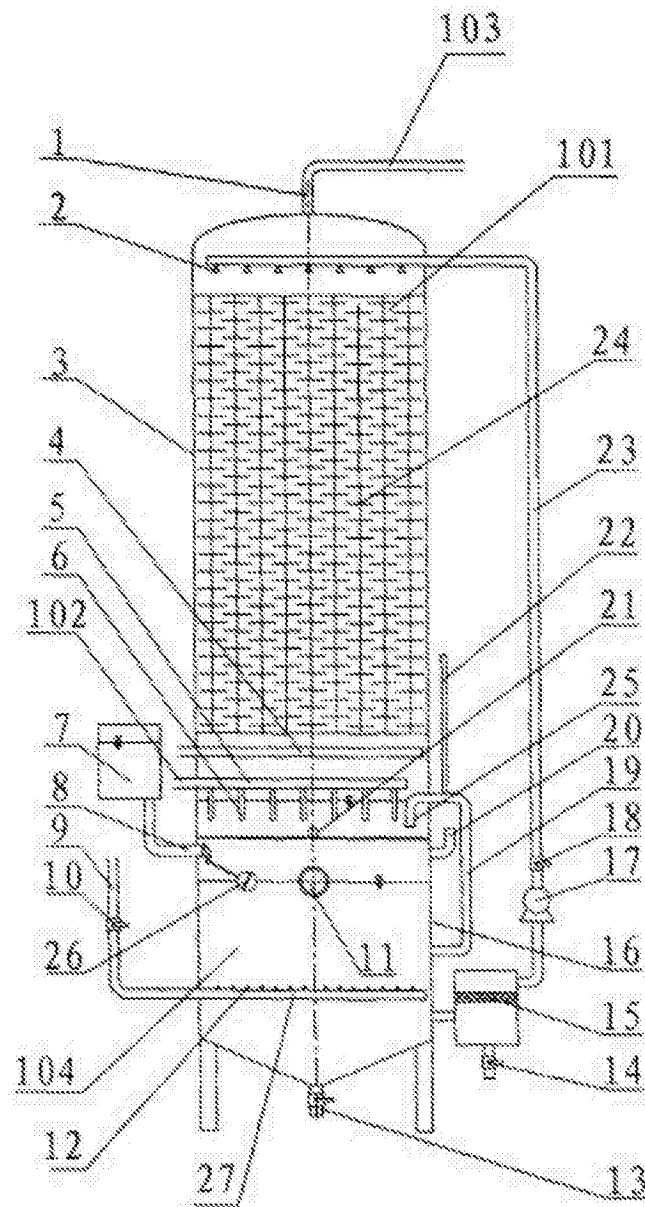


图 7