



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103952200 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410151204. 5

(22) 申请日 2014. 04. 15

(71) 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

(72) 发明人 张书廷 张利亚

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

C10L 3/10(2006. 01)

B01D 53/78(2006. 01)

B01D 53/52(2006. 01)

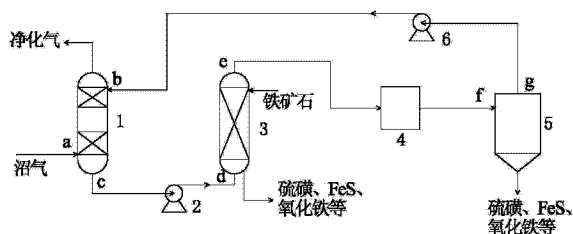
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种沼气脱硫化氢的方法及装置

(57) 摘要

本发明涉及一种沼气脱硫化氢的方法及装置,过程为:(1)用钠碱Na2CO3或钾碱K2CO3或它们的混合物作为脱硫吸收液对沼气进行洗涤的吸收;(2)对过程(1)得到的脱硫富液与粒径为1~30mm的含有铁的氧化物或铁元素的固体颗粒进行置换反应,再生得到钠碱Na2CO3或钾碱K2CO3的再生;(3)对过程(2)得到的产物进行硫磺回收和脱硫贫液循环利用。本发明提供的沼气净化脱硫化氢方法,使碱液吸收与铁矿石置换再生分单元进行,避免了二者一同加入时由于铁离子浓度高而造成的产物硫磺在吸收塔内沉积、堵塞等问题,同时铁矿石代替铁盐,价廉易得,显著节约了脱硫成本;同时为富二氧化碳含硫气体的净化提供了简单的设备。



1. 一种从沼气中去除脱硫化氢的方法,其特征在于至少由以下过程组成:

(1) 用钠碱 Na_2CO_3 或钾碱 K_2CO_3 或它们的混合物作为脱硫吸收液对沼气进行洗涤的吸收过程;

(2) 对过程(1)得到的脱硫富液与粒径为 $1 \sim 30\text{mm}$ 的含有铁的氧化物或铁元素的固体颗粒进行置换反应,再生得到钠碱 Na_2CO_3 或钾碱 K_2CO_3 的再生过程;

(3) 对过程(2)得到的产物进行硫磺回收和脱硫贫液循环利用过程。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述步骤(2)再生后的脱硫液经超声波作用后,再流化分层或沉淀分离得到硫磺、氧化铁、硫化铁或其混合物,并与脱硫液分离,或将脱硫富液与氧化铁或铁颗粒反应的同时接受超声波的连续或间歇作用,之后再经分层或沉淀将固体颗粒与溶液分离。

3. 实现权利要求 1 所述方法的装置,其特征在于至少由吸收塔、再生塔、沉淀分离装置组成;吸收塔出口与再生塔进口相连,再生塔出口与沉淀分离装置进口相连,沉淀分离装置出口与吸收塔进口相连。

4. 实现权力要求 3 所述方法的装置,其特征在于再生塔出口与超声波设备相连,之后与沉淀分离装置进口相连;或在再生塔底部设置超声波设备,再生塔的出口与沉淀分离装置相连。

一种沼气脱硫化氢的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种沼气脱硫化氢的方法及装置,特别是涉及一种富二氧化碳含硫气体的脱硫化氢方法,属于气体净化领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着垃圾填埋场建设的推进,国内外有机废弃物、高浓度有机废水厌氧消化技术的迅速发展,由此产生的清洁生物质能(沼气)开发利用也随之快速发展。但原生沼气是一种混合气体,主要含 CH_4 和 CO_2 ,还含有少量的水汽、 H_2S 等不可利用的有害气体,这些杂质严重影响了沼气的回收利用。尽管 H_2S 含量因为发酵原料的不同有所变化,但在沼气利用前必须予以去除,以免腐蚀压缩机、气体储存罐和发动机等设备,同时避免燃烧后硫化氢生成二氧化硫,造成环境污染及影响人体健康。因此,为实现沼气的环保、高值、高效利用,沼气净化脱硫化氢工艺的研究开发显得尤为迫切和重要。

[0003] 络合铁法脱硫化氢技术是目前工业化较成熟的沼气净化方法,该方法工艺简单,脱硫效率高,单质硫回收纯度高,集脱硫与硫磺回收为一体,脱硫过程中物固体、液体废物,适用于硫化氢浓度较低或浓度高但气体量不大的场合,更重要的优点是该工艺在脱除硫化氢的过程中,几乎不受气源中 CO_2 含量的影响而能达到非常高的净化度。但该方法在脱硫剂长期运行过程中存在着络合剂或配体降解的问题,造成化学品消费高,同时存在产物硫磺堵塞等问题,以及运转装置上出现硫磺分离沉降困难等。因此,开发一种高效率、能耗少、成本低的沼气脱硫化氢方法成为又一关键问题。

[0004] 本发明通过对沼气脱硫化氢方法的优化,不仅保证了沼气中 H_2S 的高效净化,满足沼气压缩装罐的硫含量标准,同时简化了工艺设备,节省了脱硫化学品的成本,还解决了工艺中硫磺分离沉降困难等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种从沼气中去除脱硫化氢的方法,与其他技术相比具有设备简单、能耗小,脱硫效率高,脱硫剂离线再生、副反应少,化学品成本低、操作费用低的特点。

[0006] 本发明是采用如下技术方案实现的:

[0007] 一种沼气净化脱硫化氢的方法,其特征在于至少由以下过程组成:

[0008] (1) 用钠碱 Na_2CO_3 或钾碱 K_2CO_3 或它们的混合物作为脱硫吸收液对沼气进行洗涤的吸收过程;

[0009] (2) 对过程(1)得到的脱硫富液与粒径为 $1 \sim 30\text{mm}$ 的含有铁的氧化物或铁元素的固体颗粒进行置换反应,再生得到钠碱 Na_2CO_3 或钾碱 K_2CO_3 的再生过程;

[0010] (3) 对过程(2)得到的产物进行硫磺回收和脱硫贫液循环利用过程。

[0011] 所述脱硫液钠碱 Na_2CO_3 或钾碱 K_2CO_3 或它们的混合物,在吸收塔内对沼气进行洗涤,吸收其中的硫化氢,生成 HS^- ;在反应后的溶液中加入含有铁的氧化物或铁元素的固体

颗粒,与脱硫产物 HS^- 反应,生成 Fe_2S_3 ,并快速分解为 FeS 和 S ,从而使碱 Na_2CO_3 或钾碱 K_2CO_3 得到再生,恢复其碱性。传统的络合铁法将碱液与铁盐一同输入吸收塔,会因为铁离子浓度高而造成产物硫磺堵塞管道,本发明将碱液吸收与铁氧化分单元进行,既保证了高效率脱硫,同时减少了硫磺在吸收塔内和管道中的沉积,避免了传统工艺中硫磺堵塞的问题。

[0012] 所述含铁固体颗粒为铁矿石类物质,与传统工艺所用铁盐相比,价廉易得,显著降低脱硫成本,使沼气脱硫硫化氢工业化更经济。固体颗粒在溶液中与 HS^- 反应,存在传质速率慢的问题,本发明所述的固体颗粒粒径在 $1\sim 30\text{mm}$,粒径大于 1mm ,保证了含铁固体颗粒与 HS^- 有足够的接触面积,提高传质速率,从而提高铁矿石的脱硫效率;同时保证粒径小于 30mm ,可避免由于粒径过大而导致铁矿石利用不完全,以及置换生成的 FeS 附着在铁矿石的表面,进而阻止置换反应进行的问题。

[0013] 所述碱液再生,是通过铁矿石与富液发生置换反应来完成。脱硫剂通过液相置换离线再生,与传统工艺鼓入大量空气氧化再生相比,既节省了大流量鼓风机,简化了工艺设备,节省了能耗,又缩短了碱液再生的时间。

[0014] 本发明的装置为吸收塔1、富液泵2、再生塔3、超声仪4、沉淀分离装置5和贫液泵6。吸收塔1出口c经富液泵2与再生塔3入口d相连,再生塔3出口e与沉淀分离装置5入口f相连,沉淀分离装置5出口g经贫液泵6与吸收塔1进口b相连。

[0015] 或采用如下连接的装置:至少由吸收塔1、再生塔3、沉淀分离器5组成;吸收塔1出口c与再生塔3进口d相连,再生塔3出口e与沉淀分离器5进口f相连,沉淀分离器5出口g与吸收塔进口b相连。

[0016] 所述再生后的脱硫液,是先经超声波作用后再流化分层或沉淀分离,得到硫磺、氧化铁、 FeS 或其混合物,并与再生的脱硫液分离;或将脱硫富液与氧化铁或铁颗粒反应的同时接受超声仪的连续或间歇作用,之后再经分层或沉淀将固体颗粒与溶液分离。超声波作用可促进铁氧化物与 HS^- 的反应,提高其传质速率;同时可增强对产物硫磺的剥离,避免传统工艺中存在的硫堵塞、硫磺分离沉降困难等问题;所述流化分层或沉淀静置,可进一步使硫磺、氧化铁、 FeS 或其混合物等沉淀与碱液的分离更完全,避免沉淀对溶液循环泵的堵塞,同时减少其在吸收塔内和管道中的沉积。

[0017] 实现上述方法的装置,至少由再生塔3、超声仪4及沉淀分离装置5组成;再生塔出口e与超声仪4相连,之后与沉淀分离装置进口f相连;或在再生塔3底部设置超声仪4,再生塔3出口e与沉淀分离装置进口f相连。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] 本发明通过对沼气净化脱硫硫化氢方法的优化,使碱液吸收与铁矿石置换再生分单元进行,避免了二者一同加入时由于铁离子浓度高而造成的产物硫磺在吸收塔内沉积、堵塞等问题,同时铁矿石代替铁盐,价廉易得,显著节约了脱硫成本;通过铁矿石的置换实现碱液再生,既节省了传统工艺中大流量鼓风机,简化了工艺设备,节省了能耗,又缩短了碱液再生的时间;超声波作用增强硫磺的剥离,使沉淀与贫液分离更完全,避免了沉淀对溶液循环泵的堵塞,同时减少其在吸收塔内和管道中的沉积。本发明为高效率、能耗少、成本低的沼气净化脱硫硫化氢的方法,特别是为富二氧化碳含硫气体的净化提供设备简单、成本低、效率高的技术提供了技术支撑。

附图说明

[0020] 图 1 是实施例 1 所示的沼气脱硫化氢的工艺流程图。

[0021] 图 2 是实施例 2 所示的沼气脱硫化氢的工艺流程图。

[0022] 1- 吸收塔 ;2- 富液泵 ;3- 再生塔 ;4- 超声仪 ;5- 沉淀分离装置 ;6- 贫液泵。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明 :

[0024] 实施例 1 :

[0025] 如图 1 所示的沼气净化脱硫化氢的方法,沼气从底部 a 处进入吸收塔 1,与上部入口 b 喷入 pH 为 8.5 的 Na_2CO_3 碱液逆流接触,吸收其中的 H_2S ,脱硫效率达 99.9%,净化后的沼气从塔顶排出;吸收了硫化氢的富液经富液泵 2 进入再生塔 3 入口 d,并从再生塔的上部投入粒径为 1 ~ 5mm 的铁矿石,与富液逆流接触发生置换反应,使碱液得以再生;再生后的脱硫液先经超声仪 4 作用,以增强产物硫磺、FeS 等沉淀物与碱液的剥离,后进入沉淀分离装置 5 静置,使沉淀彻底分离出来,再生后的脱硫液经贫液泵 6 进入吸收塔 1 进口 b,循环利用,分离的沉淀分别从再生塔底及贮液槽底部排出。

[0026] 实施例 2 :

[0027] 如图 2 所示的沼气净化脱硫化氢的方法,沼气从底部 a 处进入吸收塔 1,与上部入口 b 喷入 pH 为 9 的 K_2CO_3 碱液逆流接触,吸收其中的硫化氢,脱硫效率达 99.99%,净化后的沼气从塔顶排出;吸收了 H_2S 的富液经富液泵 2 进入再生塔 3 进口 d,并从再生塔 3 的上部投入粒径为 5 ~ 10mm 的铁矿石,再生塔 3 下部设置超声波装置 4,在置换反应的同时给予超声波连续作用,加速铁矿石与富液的置换反应,使碱液得以再生;再生后的脱硫液由 f 进入沉淀分离装置 5 静置,使沉淀彻底分离出来;之后脱硫液经贫液泵 6 进入吸收塔 1 进口 b,循环利用,分离的沉淀分别从再生塔底及贮液槽底部排出。

[0028] 实施例 3 :

[0029] 本实施例与实施例 1 相同,所不同的是所用脱硫液为 pH 为 8 的 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 混合碱液,脱硫效率为 99.8%;所用铁矿石的粒径为 20 ~ 30mm。

[0030] 实施例 4 :

[0031] 本实施例与实施例 2 相同,所不同的是所用铁矿石的粒径为 30mm 以下,并在置换反应的同时给予超声波的间歇作用。

[0032] 实施例 5 :

[0033] 如图 1 所示的沼气净化脱硫化氢的方法,沼气从吸收塔底部 a 处进入吸收塔 1,与上部入口 b 喷入 pH 为 8.5 的 Na_2CO_3 碱液逆流接触,吸收其中的 H_2S ,脱硫效率达 99.9%,净化后的沼气从塔顶排出;吸收了 H_2S 的富液经富液泵 2 进入再生塔 3 入口 d,同时从再生塔 3 的上部投入粒径为 15mm 的铁矿石,与富液逆流接触发生置换反应,使碱液得以再生;再生后的脱硫液先经超声仪 4 作用,以增强产物硫磺、FeS 以及未反应的氧化铁等沉淀物与碱液的剥离,后进入沉淀分离装置 5 静置,使沉淀彻底分离,再生后的碱液经贫液泵 6 进入吸收塔,循环利用,分离得到的沉淀分别从再生塔底及贮液槽底部排出后,缓慢鼓入空气氧化,得到硫磺和氧化铁,硫磺回收,氧化铁循环利用(图中未表示)。

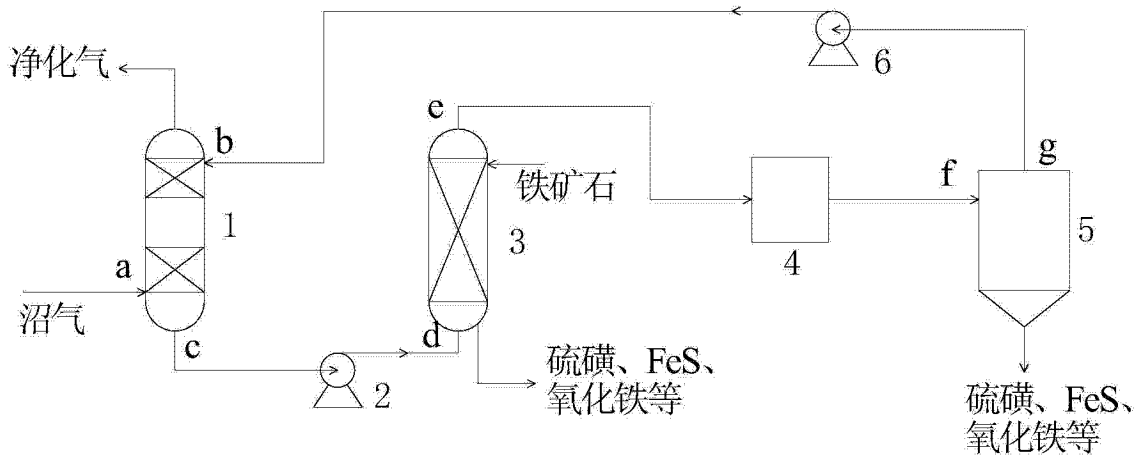


图 1

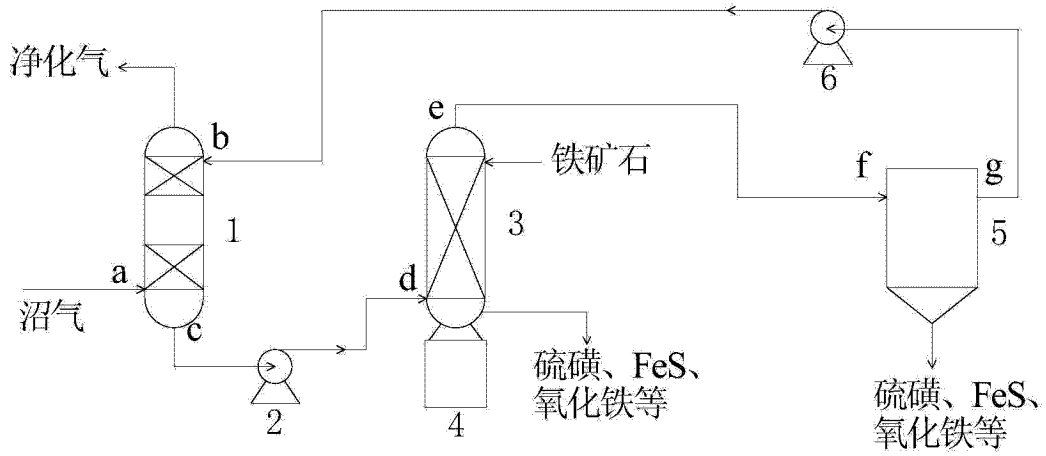


图 2