



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94397 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
C01B 17/50 (2006.01)
C01B 17/16 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C12P 3/00
B01D 3/34 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОКСИДІВ СІРКИ

1

(21) a200710084
(22) 13.02.2006
(24) 10.05.2011
(86) PCT/NL2006/000075, 13.02.2006
(31) 05075351.6
(32) 11.02.2005
(33) EP
(46) 10.05.2011, Бюл.№ 9, 2011 р.
(72) ХАЗЕВІНКЕЛ ЯКОБ ХЕНДРІК ОББО, NL, ВАН ГРУНЕСТЕЙН ЙОХАННЕС ВАУТЕРУС, NL, МЕС-ТЕРС КОН ПЕТЕР ХЕНРІ, NL
(73) ТЕХНО ІНВЕНТ ІНГЕНІУРСБЮРО ВОР МІЛІ-УТЕКНІК Б.В., NL, НЕДЕРЛАНДСЕ ОРГАНІСАТІ ВОР ТУГЕПАСТНАТЮРВЕТЕНСХАППЕЛЕЙК ОН-ДЕРЗУК ТНО, NL
(56) DE 376633, C, 19.01.1923
DE 4304143, A1, 18.08.1994
EP 1127850, A1, 29.08.2001
US 4241040, A, 23.12.1980
(57) 1. Спосіб одержання оксидів сірки з рідкого потоку, що містить сірководень, в якому як рідкий потік використовують рідкий потік від процесу очищення стічних вод, процесу одержання продуктів ферментації або процесу Клауса, який включає етапи: подачу вказаного рідкого потоку у вакуумну відпарювальну колону, приведення вказаного рідкого потоку в контакт у відпарювальній колоні при зниженому тиску з віддувним газом, причому цей віддувний газ містить пару, яку утворюють у вказаній відпарювальній колоні, відповідно до чого щонайменше частину вказаного сірководню переносять у вказаний віддувний газ, внаслідок чого одержують насичений віддувний газ, піддавання вказаного насиченого віддувного газу з вказаної вакуумної відпарювальної колоні етапу, на якому конденсують воду, одержують потік, збагачений сірководнем, і спалювання сірководню у вказаному потоці, збагаченому сірководнем, переважно використовуючи повітря, одержують потік, збагачений оксидами сірки.
2. Спосіб за п. 1, який включає додаткову відпарювальну колону, яка може працювати в атмосферних умовах.

2

3. Спосіб за будь-яким з пп. 1, 2, в якому вказаний віддувний газ додатково містить повітря і/або вуглекислий газ, який подають у вказану вакуумну відпарювальну колону, у вказану наступну відпарювальну колону, якщо така є, або в обидві.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, причому вказаний насичений віддувний газ з вказаної вакуумної відпарювальної колоні містить 5-40 мас. % H_2S , переважно 25-35 мас. % H_2S , з розрахунку на сухий газ.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, причому вказаний насичений віддувний газ з вказаної вакуумної відпарювальної колоні містить 60-95 мас. % CO_2 , переважно 65-75 мас. % CO_2 , з розрахунку на сухий газ.
6. Спосіб за будь-яким пп. 1-5, в якому очищують воду з реактора анаеробного біологічного очищення стічних вод.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому обробляють воду з реактора анаеробного підокиснення.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому для спалювання сірководню використовують повітря, причому повітря подають як віддувний газ у вказану вакуумну відпарювальну колону, можливо у вказану додаткову відпарювальну колону, якщо така є, або в обидві.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому у випадку, коли використовують рідкий потік від процесу одержання продуктів ферментації, вказаний потік, збагачений оксидами сірки, який додатково приводять в контакт з водою для одержання потоку, збагаченого сірчаною кислотою, який подають на етап, на якому він контактує з біомасою, виробляють таким чином потік, збагачений моносахаридами і/або полісахаридами, і цей збагачений моносахаридами і/або полісахаридами потік потім піддають етапу ферментації, відповідно до чого одержують продукти бродіння і внаслідок чого одержують потік, збагачений сульфатом, який щонайменше частково перетворюють на сірководень у вказаному рідкому потоці, і цей одержаний рідкий потік подають у відпарювальну колону.

(13) C2

(11) 94397

(19) UA

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому вказана відпарювальна колона заповнена насадками, зокрема з кільцями Полла і/або сідлами Берля.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому середній час знаходження вказаного віддудного газу становить від 1 до 100 секунд.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, в якому тиск у вказаній відпарювальній колоні становить від 0,01 до 0,2 бар абс., переважно від 0,05 до 0,1 бар абс.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, що до етапу вакуумної відгонки додатково вводять лужну сполуку, яка переважно є $Mg(OH)_2$.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, в якому чистий підкислений потік стічних вод подають у вакуумну відпарювальну колону, переважно зверху вакуумної відпарювальної колони.

Винахід направлений на спосіб та апарат для видалення сірководню з потоків, що його містять, зокрема з потоків стічних вод, і одержання оксидів сірки з вказаного видаленого сірководню.

У багатьох промислових виробничих процесах утворюється потік, який містить органічний матеріал і сульфат, зокрема у виробничих процесах, де використовується органічний матеріал і сірчана кислота. Прикладами таких процесів є процеси, які включають використання сірчаної кислоти для вивільнення і гідролізу лігноцелюлози, так що групи, які містять цукор, що одержуються таким чином, можуть застосовуватися в ферментативному процесі для одержання етанолу, молочної кислоти, лимонної кислоти і тому подібного. Звичайно сульфат в цих потоках перетворюють на сірководень, зокрема, застосовуючи способи анаеробного очищення, після якого проводиться етап видалення сірководню.

У рівні техніки відомо декілька способів видалення сірководню з технологічних газів. Наприклад, в документі US-A-5 928 620 розкривається спосіб, в якому H_2S перетворюється на елементарну сірку.

Задачею даного винаходу є створення ефективного способу видалення H_2S з технологічних потоків. У той самий час, спосіб повинен дозволяти перетворення видаленого H_2S на корисні сполуки оксиду сірки.

Було знайдено, що ця задача може бути досягнута видаленням H_2S з технологічних потоків, зокрема з рідких технологічних потоків, більш конкретно, водних технологічних потоків, шляхом упарювання у вакуумі з подальшим спалюванням видаленого H_2S . Так, один варіант здійснення даного винаходу направлений на спосіб видалення сірководню з рідкого потоку, який включає етапи

- подачі вказаного рідкого потоку у відпарювальну колону;

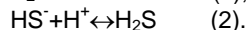
- приведення вказаного рідкого потоку в контакт у вказаній відпарювальній колоні при зниженому тиску з віддудним газом, причому цей віддудний газ містить пару, яка утворилася у вказаній відпарювальній колоні, відповідно до чого щонайменше частина вказаного сірководню переноситься у вказаний віддудний газ, внаслідок чого одержують насичений віддудний газ,

- піддавання вказаного насиченого віддудного газу з вказаної вакуумної відпарювальної колони етапу, на якому конденсується вода, з одержанням таким шляхом потоку, збагаченого H_2S ; і

- спалювання H_2S у вказаному потоці, збагаченому H_2S , переважно використовуючи повітря, з одержанням тим самим потоку, збагаченого оксидами сірки.

Відповідно до даного винаходу може використовуватися водний розчин сульфідів. Водні розчини, що містять сірководень, можуть надходити, наприклад, з анаеробних біореакторів, в яких сполуки сірки (наприклад, сульфат, сульфід, тіосульфат, деякі амінокислоти тощо), перетворюються на сульфід, а органічні сполуки використовуються як електронодонор. Як електронодонор можуть застосовуватися також H_2 , електричний струм та окисно-відновні сполуки-посередники. Застосування водних потоків, що містять сульфідів, особливо вигідне згідно з даним винаходом, оскільки газ, який утворюється у вакуумній відпарювальній колоні, містить пари води і сірководень. Було виявлено, що пару в тому газовому потоці можна відносно легко сконденсувати, внаслідок чого одержується газовий потік з високою концентрацією сірководню.

Одним окремим типом біопроцесів є анаеробні біологічні процеси підкислення, в яких органічний матеріал перетворюється в основному на жирні кислоти, але ці жирні кислоти в свою чергу не перетворюються на метан та CO_2 . У результаті жирні кислоти накопичуються, і pH падає. Низький pH сприятливий для подальшого видалення сульфідів, як можна пояснити наступними рівняннями реакцій:



При підвищенні концентрацій H^+ рівновага в (2) зсувається праворуч, і концентрація H_2S підвищується. У результаті H_2S може більш легко перенестися у віддудний газ. Таким чином, згідно з даним винаходом переважні підкислюючі біопроцеси. Для процесів цього типу було виявлено, що відповідний pH становить переважно від 6 до 6,9, зокрема приблизно 6,5.

Приведення в контакт віддудного газу і рідини, що містить H_2S , може здійснюватися різними шляхами. Віддудний газ може пропускатися через рідину в формі пухирців. Можна також мати газову фазу як суцільну фазу, а рідину тонко диспергувати, наприклад, розпилюючи її зверху відпарювальної колони. В останньому випадку звичайно переважно мати у відпарювальній колоні насадки, щоб збільшити площу контакту між віддудним газом та рідиною. Переважними насадками є кільця Палла

і/або сідла Берля. Звичайно у відпарювальну колону повинен додаватися віддувний газ, причому газ подається знизу, а рідина - зверху.

У документі DE-A-376 633 описується спосіб упарювання у вакуумі, який включає нагрів у вакуумі. Такий спосіб не вигідний, оскільки він вимагає більше енергії. Крім того, цей спосіб не придатний для обробки рідкої сировини, яка походить з біореактору і містить живі бактерії: ці бактерії звичайно не витримують таких високих температур.

Відповідно до даного винаходу, відпарювання проводиться у вакуумі, тобто при зниженому тиску, тобто при тиску нижче атмосферного, типово нижче 0,5 бар абс. Переважно тиск у відпарювальній колоні становить від 0,01 до 0,2 бар абс, більш переважно від 0,06 до 0,1 бар абс. Такий низький тиск можна легко створювати, застосовуючи вакуумні насоси, які розміщують нижче потоку відпарювальної колони, в поєднанні з придатним обмежувальним висхідним потоком в зоні низького тиску. Внаслідок цього низького тиску вода, яка містить сульфід, може почати кипіти вже при низьких температурах, наприклад, при приблизно 30°C. Було виявлено, що при застосуванні дуже низького тиску H_2S може бути видалений без нагріву, і бактерії можуть вижити на етапі вакуумної відгонки.

При застосуванні зниженого тиску вода випаровується з рідини, і пара поступає в газову фазу, де вона діє як віддувний газ або як частина віддувного газу. Іншою перевагою видалення води з рідкої фази є те, що концентрація H_2S в рідкій фазі підвищується, внаслідок чого додатково поліпшується перенесення H_2S в газову фазу. Переважні температури для роботи відпарювальної колони становлять від 20 до 80°C, більш переважно від 25 до 35°C, звичайно приблизно 30°C.

Середній час знаходження віддувного газу у відпарювальній колоні звичайно становить від 1 до 100 секунд.

Одна з переваг даного винаходу полягає в тому, що концентрації насиченого віддувного газу, тобто газу, який містить H_2S , відігнаний з рідкої фази, можуть бути відносно високими. Типово, насичений віддувний газ містить 5-40 ваг.% H_2S , переважно 25-35 ваг.% H_2S , з розрахунку на сухий газ. Високі концентрації H_2S особливо бажані, оскільки H_2S повинен спалюватися, як буде пояснено більш детально нижче. Хоча спалювання H_2S є екзотермічним, кількість тепла, що утворюється при низьких концентраціях H_2S , дуже низька, тому потрібне додавання додаткового палива, що не бажано з економічної точки зору. Таким чином, бажано працювати при максимально високій концентрації H_2S . При концентраціях H_2S в повітрі вище 4,5 ваг.% H_2S може горіти в самопідтримуваному полум'ї.

Крім пари, яка утворюється у відпарювальній колоні, знизу відпарювальної колони може додаватися додатковий віддувний газ. Цей додатковий потік віддувного газу може бути, наприклад, повітрям, яке при визначених умовах має додаткові переваги, як буде пояснено більш детально нижче. Можна також подавати цей потік повітря в окрему відпарювальну колону, не обов'язково вакуумну

відпарювальну колону, яка знаходиться в одній виробничій схемі з вакуумною відпарювальною колоною.

На наступній стадії насичений віддувний газ піддається етапу, на якому знижується вміст води в газі, наприклад, за допомогою конденсатора. Таким шляхом одержується сухий потік, збагачений H_2S . Крім H_2S і залежно від попередніх процесів, сухий газ, насичений H_2S , може містити інші гази, такі як CO_2 . Звичайно сухий газ містить додатково 95-60 ваг.% CO_2 , переважно 65-75 ваг.% CO_2 , з розрахунку на сухий газ.

Рідина, що містить сульфід, з якої витягають сульфід, відповідно до даного винаходу може походити з різних джерел, таких як процес очищення стічних вод (таких, як стічні води зі шкіряних заводів), або з процесу одержання продуктів бродиння (таких, як етанол, молочна кислота, лимонна кислота тощо).

Збагачений H_2S (сухий) потік, одержаний відповідно до даного винаходу, може оброблятися далі. Наприклад, з H_2S можна одержати елементарну сірку (S_2) за допомогою добре відомого процесу Клауса.

Однак, в переважній реалізації газовий потік, збагачений H_2S , перетворюється на потік, збагачений оксидами сірки, такими як SO_2 і/або SO_3 . Звичайно це проводиться шляхом реакції H_2S з киснем, відповідно до чого H_2S ефективно спалюється, причому звичайно утворюється SO_2 . Отже, SO_2 можна додатково окислити до SO_3 за допомогою придатного каталізатора. На наступному етапі SO_3 можна розчинити у воді, утворюючи H_2SO_4 . Спалювання H_2S переважно проводиться із застосуванням повітря. Як вказувалося тут вище, ще більш переважно, якщо повітря вводиться у вакуумну відпарювальну колону і/або у другу або наступну окрему відпарювальну колону, так щоб воно могло сприяти відгонці.

У переважній реалізації винаходу рідкий сировинний потік походить з реактора анаеробного біологічного очищення стічних вод. Така система ефективно перетворює малоцінну енергію органічних сполук, які розчинені в стічних водах, у високоцінну енергію, таку як тепло від згоряння H_2S . Ця високоцінна енергія може застосовуватися для різних цілей, наприклад, для зниження витрат. Таким чином, цей варіант здійснення даного винаходу в реальності дає біологічний тепловий насос, в якому малоцінна енергія перетворюється на високоцінну енергію при використанні механічної енергії (компресора).

На кресленні схематично показаний один варіант здійснення, в якому відповідно до даного винаходу використовуються дві віддувні колони. У цьому варіанті здійснення стічні води входять в анаеробний реактор 1, в якому відбуваються підкислення і відновлення сульфату. Рідкий стік проходить в сепаратор 2, з якого осад повертається в реактор 1. Стік проходить на процес додаткового анаеробного очищення, яке проводиться в реакторі 3. Рідкий стік з реактора 3 проходить в відпарювальну колону 4, в яку знизу подається повітря. Газоподібний потік, який виходить з відпарювальної колони 4, насичений повітрям (киснем) і міс-

тять також значні кількості H_2S і потім подається в пристрій 6 спалювання H_2S , де цей газовий потік використовується як джерело кисню. Інший рідкий стік з реактора 1 подається безпосередньо у вакуумну відпарювальну колону 5, яка виробляє потік, збагачений H_2S , що подається в топку, де він спалюється з використанням щонайменше частини кисню, який поступає з відпарювальної колони 4. Якщо необхідно, в пристрій 4 спалювання факультативно може подаватися додаткове повітря. Можна також розташувати відпарювальну колону 4 до реактора 3 додаткового очищення.

В окремому варіанті здійснення даного винаходу, потік, збагачений оксидами сірки, який одержується при окисленні сульфідів, контактує з водою, виробляючи тим самим потік, збагачений сірчаною кислотою, і цей збагачений сірчаною кислотою потік подається на етап, де він контактує з біомасою, надаючи тим самим потік, збагачений моносахаридами і/або полісахаридами, причому потік, збагачений моносахаридами і/або полісахаридами, піддається пізніше стадії ферментації, відповідно до чого утворюються продукти бродіння та утворюється потік, збагачений сульфатом, і цей збагачений сульфатом потік щонайменше частково перетворюється на сірководень у вказаному рідкому потоці, і цей рідкий потік подається у вказану відпарювальну колону.

У процесах очищення стічних вод, як і в ферментативних виробничих процесах, звичайно в технологічний потік додається одна або більше лужних сполук, щоб нейтралізувати кислоти, які утворюються на деяких стадіях в цих процесах. Автори даного винаходу виявили, що ці лужні сполуки, якщо вони використовуються, переважно вибирають з $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH та KOH . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ менш переважний, оскільки він може призвести до небажаного випадання в осад у відпарювальній колоні. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ особливо переважний, коли застосовуються (пекарські) дріжджі, оскільки більш чутливий до Na^+ та K^+ .

Іншим застосуванням даного винаходу є очищення залишкового газу з установки Клауса. У процесі Клауса утворюються оксиди сірки (SO_x). Ці SO_x можуть поглинатися водою, і одержаний таким чином водний потік може оброблятися точно так само, як і потоки стічних вод, які містять сполуки сірки, як описано тут вище. Сполуки сірки перетворюють на сульфід, який потім відганяють у вакуумній відпарювальній колоні відповідно до даного винаходу. Сульфід може подаватися в топку в процесі Клауса.

Коли спосіб за даним винаходом застосовується для одержання продуктів бродіння (наприклад, етанолу) з лігноцелюлози, може бути вигідним брати кислий потік, що подається, який одержаний зі стадії гідролізу (шляхом мембранної

екстракції), яка проводиться із застосуванням сірчаної кислоти та обходом реактора ферментації. Цей потік сірчаної кислоти потім проходить прямо в реактор ацидифікації, або навіть відразу у вакуумну відпарювальну колону, оскільки це призводить до зниження рН у відпарювальній колоні, що є сприятливим для відгонки, як пояснювалося вище. Сірчана кислота утримується в рідкому стоку і знов подається в біореактор, де її можна перетворити на сульфід. Таким чином, згідно з цим переважним варіантом реалізації, у вакуумну відпарювальну колону подається відносно чистий підкислений потік стічних вод, переважно зверху вакуумної відпарювальної колони.

Далі даний винахід буде проілюстрований на наступних необмежувальних прикладах.

Приклад 1

У реактор біологічного підкислення об'ємом 5 дм^3 додавали потік стічних вод від процесів синтезу, що містить сахарозу, екстракт дріжджів і сульфат натрію. Кількість сірки з сульфату становила 460 мг S/дм^3 , а кількість сахарози була така, що дорівнювала 3200 мг/дм^3 . Значення рН в біореакторі підтримували постійним, подаючи розчин NaOH , з використанням рН-метра. Вихідний потік з реактора стікав у відстійник (5 дм^3), в якому осад відстоювався, а рідина видаллялася. Осад повертався в реактор. Рідкий стік подавали у відпарювальну колону ($1,5 \text{ дм}^3$), яка працювала при тиску $0,08 \text{ бар абс.}$ і температурі 30°C . Рідкий стік містив всього $10 \text{ мг сульфиду/дм}^3$. Газ видалляли, використовуючи мембранний насос. Зовнішній віддувний газ не використовували.

Сахароза перетворювалася в основному на оцтову кислоту, і сульфат зникав. Сульфід, утворений з сульфату, можна було видалити на $98 \text{ ваг.}\%$ у вакуумній відпарювальній колоні, незважаючи на низьку концентрацію H_2S в рідині. Потім газ з відпарювальної колони сушили шляхом конденсації води. Після сушіння він містив $30 \text{ ваг.}\%$ H_2S та $70 \text{ ваг.}\%$ CO_2 .

Було знайдено, що оптимальне значення рН в біореакторі становить $6,5$. Більш низький рН призводить до зниженої біологічної активності, а більш високий рН призводить до зниженої ефективності відгонки.

Після змішування з повітрям одержаний газ містив $9 \text{ ваг.}\%$ H_2S та $14 \text{ ваг.}\%$ O_2 .

Приклад 2 (посилальний)

Повторювали приклад 1. Знову, рідкий стік, який подавали у відпарювальну колону, містив $10 \text{ мг сірководню на дм}^3$, і рН становив $6,5$. Однак на цей раз застосовувалася звичайна (атмосферна) відпарювальна колона, в якій як віддувний газ використовується N_2 . Одержаний сухий газ містив всього $0,25 \text{ ваг.}\%$ H_2S .

