

發明專利說明書

200631909

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94106511

※申請日期：94 3 4 ※IPC 分類：C02F 9/04, 9/14

一、發明名稱：(中文/英文)

去除硫化物與資源再生之系統

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學 / National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文) 張俊彥 / Chun-Yen Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號 / 1001 Ta Hsueh Rd., Hsinchu,
Taiwan

國籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 曾慶平

2. 鍾竺均

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國

2. 中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係為一去除硫化物與資源再生之系統，其藉由化學吸收法將硫化氫氣體吸收與轉化，使轉化之產物於沉澱槽裝置進行分離與回收，並利用生物氧化法將化學吸附劑再生，並將再生後之化學吸附劑迴流至化學除硫槽裝置，繼續與入流之硫化氫氣體進行反應，使系統成為一吸收-氧化-分離-回收-再生之生化密閉循環系統。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

化學除硫槽裝置 1

沉澱槽裝置 2

生物鐵再生槽裝置 3

空氣壓縮機 4

氣體調節裝置 5

液體採樣裝置 6

採樣裝置 7

液體迴流裝置 8

氣體管線 9

液體管線 10

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一去除硫化物與資源再生之系統，特別是本發明係藉由化學吸收法將硫化氫氣體吸收與轉化，使轉化之產物於一沉澱槽裝置進行分離與回收，並利用生物氧化法於一生物鐵再生槽裝置內將化學吸附劑再生，並將再生後之化學吸附劑迴流至一化學除硫槽裝置，繼續與入流之硫化氫氣體進行反應，可應用於環境工程、石化工業、食品工業、蓄殖場之相關產業中。

【先前技術】

由於硫化氫毒氣之人為污染源包括了石油天然氣製造場、石化煉油廠、人造絲工廠、食品加工廠、煉糖廠、重水提煉場、金屬精練場、廢污水厭氧處理場、硫磺製造廠、蓄殖場及殺蟲劑工廠等，而上述之污染源或製程排氣之特性可分為好氧程序、厭氧程序、低濃度（5~30 ppm）、中濃度（30~200 ppm）或極高濃度（>200 ppm），濃度甚至可高達 2,000~3,000 ppm，因此，增加硫化氫毒氣處理之困難。目前大部分之業者常因處理技術之效率不佳或處理設備過於昂貴，因此對於該硫化氫毒氣處理常以水洗之方式將部分硫化氫轉移至水相，而導致水處理效率不彰或水處理過程又再度逸散出來，此外，該厭氧處理程序，硫化氫與甲烷常共存，亦造成厭氧消化

過程甲烷回收發電設備經常性之腐蝕損壞，因此，造成溫室效應氣體(CH₄)與硫化氫(H₂S)毒氣四處逸散，造成環境莫大之衝擊。

習用之硫化氫毒氣處理的技術係利用焚化法、化學洗滌法、物理吸附法、氣相電極氧化處理法和生物處理法。上述之硫化氫毒氣處理的技術之缺點如下：

(a) 焚化法：

在高溫(650~820°C)下，提供充分之氧氣，將硫化氫轉變為酸性之硫氧化物(SO_x)，處理效果佳，但是由於需要高的燃料費、設備費和操作維持費，當處理的氣體中含有水分時，所需的燃料費用亦增加，且也會衍生其他毒性物質(如：重金屬、無機鹽類沈澱)。

(b) 化學洗滌法

該化學洗滌法為藉由氣-液二相接觸，以化學溶劑之添加使氣相中之氣體成分轉移至液相。而可吸收硫化氫氣體處理之化學溶劑者可為鹼性溶液(如：氫氧化鈉、石灰)、次氯酸鈉、過錳酸鉀、過氧化氫和碳酸鈉。雖吸收速率快，但由於成本昂貴，經濟性差，且僅為進行污染物相之變化，將硫化氫毒氣問題轉為廢水問題，而非真正去除硫化氫氣體。

(c) 物理吸附法：

利用吸附劑（如：活性炭）來進行吸附氣體成份，將污染物由氣相轉為固相，不同之吸附劑其吸附硫化氫之效果可達 50~70%，但當吸附到達飽和時即失去吸附效果，須更換吸附劑，產生吸附劑回收再生和增加成本的問題。

(d) 氣相電極氧化處理法：

將氣體污染物電解成其他對環境無害的產物，對於硫化氫之去除率佳，但由於必須控制入氣氣體的組成成分（如：氧氣濃度和溼度），需相當高的電壓（18.5 仟伏特(kV)）才能達到高去除率，當電壓降至 14 仟伏特時，該去除率則大幅降低至 30%以下，因此需要相當高的操作與設置成本，應用上也受到相當大之限制。

(e) 生物處理法：

將硫化氫污染物通過生物處理系統，藉由微生物（優勢菌種）之分解、氧化、轉化後，將污染物完全分解氧化成硫酸根（ SO_4^{2-} ）、二氧化碳（ CO_2 ）、水（ H_2O ）等無害性之物質。雖然該生物處理法具有無二次污染之特性，但由於在處理效能（如：處理時間與處理濃度）上不具優勢，且需控制環境條件（如：濕度、酸鹼（pH）值與含氧濃度），亦限制其發展性。

上述之化學或物理法處理雖具有高去除率、操作時

間短及無時間限制之優點，但由於污染物僅止於相之變化，仍有二次污染之虞，且成本較高。而該生物處理法雖耗能少、低成本及不會造成二次污染，但處理污染物之速率相當緩慢。故，一般習用者係無法符合使用者於實際使用時之所需。

【發明內容】

因此，本發明之主要目的係在於提供一廢氣處理效率高及去除率高之去除硫化物與資源再生之系統。

本發明之另一目的係在於提供一無二次污染及成本低之去除硫化物與資源再生之系統。

為達上述之目的，本發明係提供一去除硫化物與資源再生之系統，係包含一化學除硫槽裝置、一沉澱槽裝置及一生物鐵再生槽裝置，該化學除硫槽之內部可單獨填充化學吸附劑或同時填充固態擔體，該沉澱槽之內部可填充或不填充固態擔體，而該生物再生槽之內部為可將污染物反應後之化學吸附劑氧化為起始形態之微生物、酵素、生物體或污泥等物質，及提供該物質附著之任何固態擔體或包埋該產物之任何擔體。該去除硫化物與資源再生之系統藉由化學吸收法將硫化氫氣體吸收與轉化，使該轉化之產物於該沉澱槽裝置進行分離與回收，並利用生物氧化法於該生物鐵再生槽裝置內將該化學吸附劑再生，並將再生後之化學吸附劑迴流至該化學除硫槽裝置，繼續與入流之硫化氫氣體進行反應，使該

去除硫化物與資源再生之系統為一吸收-氧化-分離-回收-再生之生化密閉循環系統，使其具有廢氣處理效率高、處理時間短、無二次污染、成本低廉、操作容易，並適用各種濃度及製程之硫化氫污染源等優點，可應用於相關環境工程、石化工業、食品工業、蓄殖場之產業中。

【實施方式】

請參閱『第1圖』所示，係本發明之去除硫化物與資源再生之系統示意圖。如圖所示：本發明之去除硫化物與資源再生之系統係包括一化學除硫槽裝置1、一沉澱槽裝置2及生物鐵再生槽裝置3，該去除硫化物與資源再生之系統可進一步包含一可將氣體送入該化學除硫裝置1之空氣壓縮機4（亦可為送風機或抽風機）、一可控制氣體流速或氣體流量之氣體調節裝置5（如：流量計、閥門或轉鈕）、一可輸送氣體之氣體管線9（材料為塑膠、鐵管、不銹鋼管或其他材質）、一可控制液體之流向及將液體進行迴流之液體迴流裝置8（如：水幫浦）及一管線之材料為塑膠、鐵氟龍或其他材質之液體管線10。該化學除硫槽裝置1為玻璃、壓克力、塑膠或其他材質所製成形狀非特定之容器，且該化學除硫槽裝置1之內部可單獨填充化學吸附劑（如：三價鐵離子溶液(Fe^{3+})、四價錳離子溶液(Mn^{4+})或其他具氧化力之化學物質）或同時填充固態擔體，該化學吸附劑可短時間去除高濃度之硫化氫污染物，該固態擔體之材質可為

玻璃珠、小石頭或其他固體物質，該固態擔體形狀可為顆粒狀、柱狀、片狀或其他形式，該固態擔體之材質特性可為具吸附或非吸附污染物能力之任何材質，且該固態擔體可增加氣體停留時間或增加氣體吸附效果。該化學除硫槽裝置 1 之上、下端或管壁可設一可將氣體入流、出流之採樣裝置 7，或設有一液體採樣裝置 6，可提供氣體或液體成分之分析。

本發明之沉澱槽裝置 2 可為玻璃、壓克力、塑膠或其他材質所製成之容器，該沉澱槽裝置 2 之內部可填充或不填充固態擔體，該固態擔體可增加除硫產物之截流效果，而該固態擔體之材質可為玻璃珠、麥飯石或其他固體物質，該固態擔體之形狀為顆粒狀、柱狀、片狀或其他形式，該沉澱槽裝置 2 係可承接來自該化學除硫槽裝置 1 之液體，或沉澱或截流該化學除硫槽裝置 1 所產生之硫產物（如：硫元素），或排除已淨化之氣體，或將來自該化學除硫槽裝置 1 之液體經該液體管線 10 轉送至該生物再生槽裝置 3。而該生物鐵再生槽裝置 3 可為玻璃、壓克力、塑膠或其他材質所製成形狀非特定之容器，該容器之外部可為控溫雙層夾層結構，該生物鐵再生槽裝置 3 之內部填充可將與污染物（如：硫化氫）反應後之化學吸附劑（如：二價鐵離子(Fe^{2+})）氧化為起始形態（如：三價鐵離子）之微生物、酵素、生物體或污泥等物質及提供該物質附著之任何固態擔體（如：活

性碳)或包埋該物質之任何擔體(如:褐藻膠)。該生物再生槽裝置3係可將與該污染物反應後之該化學吸附劑再生為起始存在於該化學除硫槽裝置1之形態,使該化學吸附劑可自動再生,節省操作成本,並避免二次污染,而在該生物再生槽裝置3之上、下或管壁可設上述之採樣裝置7,或設有該液體採樣裝置6及該液體管線10,可提供氣體、液體或固體成分分析與液體在系統中運行。

請參閱『第2~3圖』所示,係本發明之硫化氫處理結果示意圖、本發明之化學除硫槽裝置之化學成分變化示意圖。如圖所示:係本發明之化學除硫槽裝置於長期(150天)處理不同濃度(500~2,000 ppm)之硫化氫之實驗結果,當氣體停留時間為2分鐘,液體迴流速度為2.1 毫升/分(ml/min),該化學除硫槽裝置之起始鐵濃度為20克/升(g/l),酸鹼(pH)值為2.0,亦即顯示無論何種硫化氫進氣濃度,該化學除硫槽裝置之去除率可達至少95%以上。當於第40天至第55天進行15天之停工效應評估,該化學除硫槽裝置重新啟動後,並對於521ppm之硫化氫進氣,該化學除硫槽裝置之去除率仍可達98.9%,亦即該化學除硫槽裝置不受間歇進氣之影響,可應付不同產業製程之排放特性。當該化學除硫槽裝置於長期處理不同濃度之硫化氫時,該化學除硫槽裝置中主要化學成分之變化顯示Fe(III)與Fe(II)之濃度隨硫化氫

之濃度成動態變化，而總鐵(Total Fe)之濃度變化不大，約在19.2~20.0克/升間變動，回收率至少可達96%，亦即可將該化學吸附劑Fe(III)進行自動再生，無須另外添加新溶液，且該化學除硫槽裝置之酸鹼值變化在1.92~2.10間，無須人為刻意調控系統之酸鹼值，操作穩定及便利。

請參閱『第1~2表』所示，係本發明之沉澱槽裝置之除硫效率表、本發明之生物鐵再生槽裝置之微生物數目表。如表所示：係為本發明之沉澱槽裝置於第一操作階段及第二操作階段時(第0天至第40天及第56天至第150天)，該去除硫化物與資源再生之系統之進硫負荷與該沉澱槽裝置之累積硫元素質量平衡結果，當第41天至第55天為操作停工期，並將第41天之前所累積之硫元素排空，如表1所示，無論在第一操作階段或第二操作階段，該沉澱槽裝置之硫回收率可達95%以上，且所回收之硫元素具有經濟價值，因此，可增加該去除硫化物與資源再生之系統之商業價值。而當該生物再生槽裝置於操作40天後，微生物數目(Thiobacillus sp.)增加約10倍，當該生物再生槽裝置於停工15天後，由於該去除硫化物與資源再生之系統累積較充足之Fe(II)，因此，該微生物數目增加為停工前之10倍，亦即在適度之間歇進氣或停工期將有助於該生物再生槽裝置之運作，該生物再生槽裝置於操作113天後，該微生物數目仍高達 6.23×10^8

CFU/g-GAC，在整個操作期該微生物數目穩定在 $7.64 \times 10^7 \sim 3.46 \times 10^9$ CFU/g-GAC，使該生物再生槽裝置可長期應用於鐵再生程序，並達成穩定及良好之操作結果。

本發明之去除硫化物與資源再生之系統係利用化學吸收法將硫化氫氣體吸收與轉化，該轉化之產物於該沉澱槽裝置進行分離與回收，同時利用生物氧化法將該化學吸附劑再生，並將再生後之該化學吸附劑迴流至該化學除硫槽裝置，繼續與入流之硫化氫氣體進行反應，使該去除硫化物與資源再生之系統為一吸收-氧化-分離-回收-再生之生化密閉循環系統，該去除硫化物與資源再生之系統之廢氣處理效率高、處理時間短、無二次污染、成本低廉、操作容易，適用各種濃度及製程之硫化氫污染源，可應用於相關環境工程、石化工業、食品工業、蓄殖場之產業中。

綜上所述，本發明之去除硫化物與資源再生之系統，以「吸收-氧化-分離-回收-再生」作為主要策略，可有效改善習用之種種缺點，使其具有廢氣處理效率高、回收率及去除率高、處理時間短、無二次污染、成本低廉、操作容易，並適用各種濃度及製程之硫化氫污染源，進而使本發明之產生能更進步、更實用、更符合使用者之所需，確已符合發明專利申請之要件，爰依法提出專利申請，尚請 貴審查委員撥冗細審，並盼早日准予專利以勵創作，實感德便。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍；故，凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，係本發明之去除硫化物與資源再生之系統示意圖。

第 2 圖，係本發明之硫化氫處理結果示意圖。

第 3 圖，係本發明之化學除硫槽裝置之化學成分變化示意圖。

表 1，係本發明之沉澱槽裝置之除硫效率表。

表 2，係本發明之生物鐵再生槽裝置之微生物數目表。

【主要元件符號說明】

化學除硫槽裝置 1

沉澱槽裝置 2

生物鐵再生槽裝置 3

空氣壓縮機 4

氣體調節裝置 5

液體採樣裝置 6

採樣裝置 7

液體迴流裝置 8

氣體管線 9

液體管線 10

表 1

	進硫負荷量(克)	沉澱槽硫之回收量(克)	回收率(%)
0~40 天	150.46	148.13	98.45%
56~150 天	372.36	355.42	95.45%

表 2

	第 0 天	第 40 天	第 56 天	第 148 天
菌 數 (CFU/g-GAC)	7.64×10^7	8.21×10^8	3.46×10^9	6.23×10^8

十、申請專利範圍：

1. 一種去除硫化物與資源再生之系統，係至少包含：

一化學除硫槽裝置，該化學除硫槽之內部係用以單獨填充化學吸附劑；一沉澱槽裝置，該沉澱槽之內部係用以填充及不填充固態擔體；及一生物鐵再生槽裝置，該生物鐵再生槽之內部係用以：

(a) 將與污染物反應後之化學吸附劑氧化為一起始形態之物質。

(b) 提供該物質附著之一固態擔體及。

(c) 包埋該物質之一擔體。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該化學除硫槽之內部係可同時填充固態擔體。

3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該物質係可自一微生物、一酵素、一生物體及一污泥中擇其一。

4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該化學除硫槽裝置為玻璃、壓克力、塑膠及其他材質中擇其一所製成形狀非特定之容器。

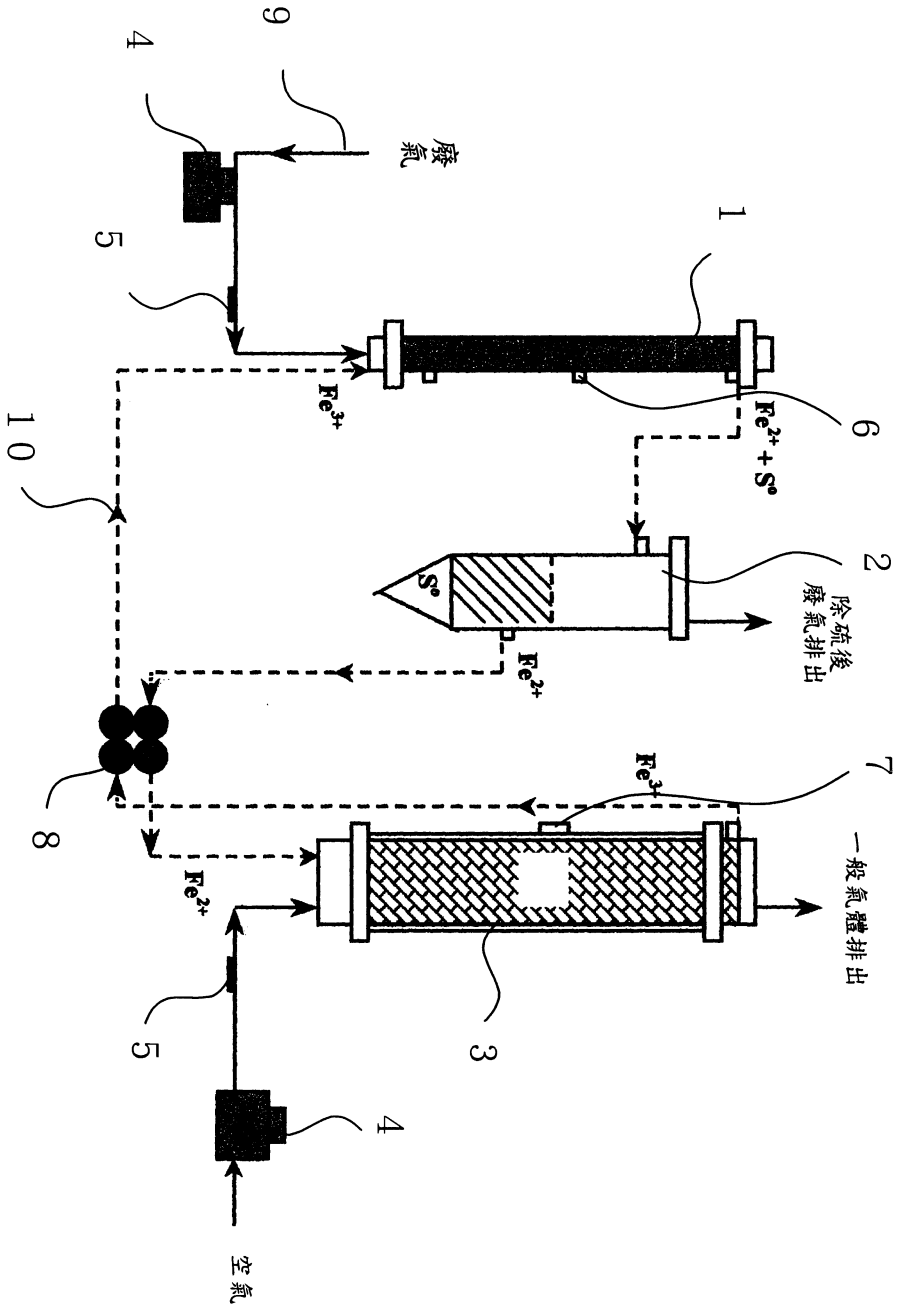
5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該化學吸附劑為三價鐵離子溶液 (Fe^{3+})、四價錳離子溶液 (Mn^{4+}) 及其他具氧化力之化學物質中擇其一。

6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再

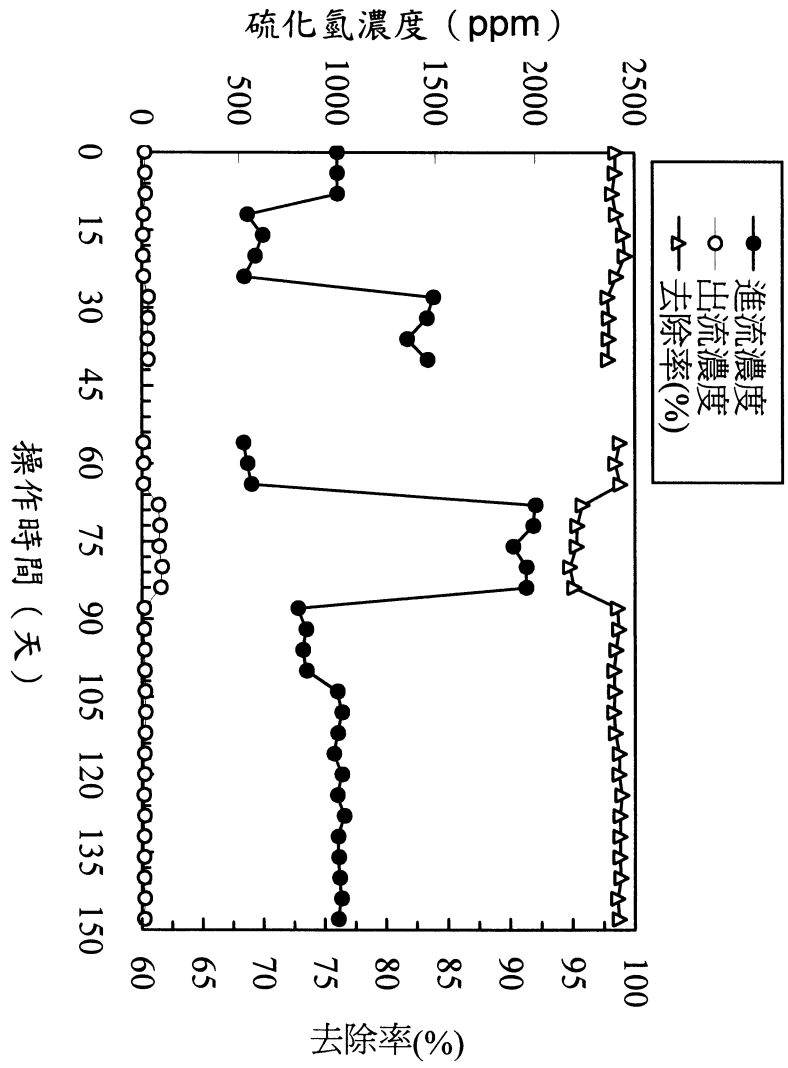
生之系統，其中，該化學除硫槽裝置之固態擔體之材質為玻璃珠、小石頭及其他固體物質中擇其一。

7. 依據申請專利範圍第4項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該固態擔體之形狀為顆粒狀、柱狀、片狀及其他形式中擇其一。
8. 依據申請專利範圍第4項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該固態擔體之材質特性為具吸附及非吸附污染物能力之任何材質。
9. 依據申請專利範圍第1項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該化學除硫槽裝置之酸鹼值（pH）變化範圍為1.92~2.10。
10. 依據申請專利範圍第1項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該沉澱槽裝置為玻璃、壓克力、塑膠及其他材質所中擇其一所製成之容器。
11. 依據申請專利範圍第1項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該沉澱槽裝置之固態擔體之材質為玻璃珠、麥飯石及其他固體物質中擇其一。
12. 依據申請專利範圍第10項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該固態擔體之形狀為顆粒狀、柱狀、片狀及其他形式中擇其一。
13. 依據申請專利範圍第1項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該生物鐵再生槽裝置為玻璃、壓克力、塑膠及其他材質中擇其一所製成形狀非特定之容器。

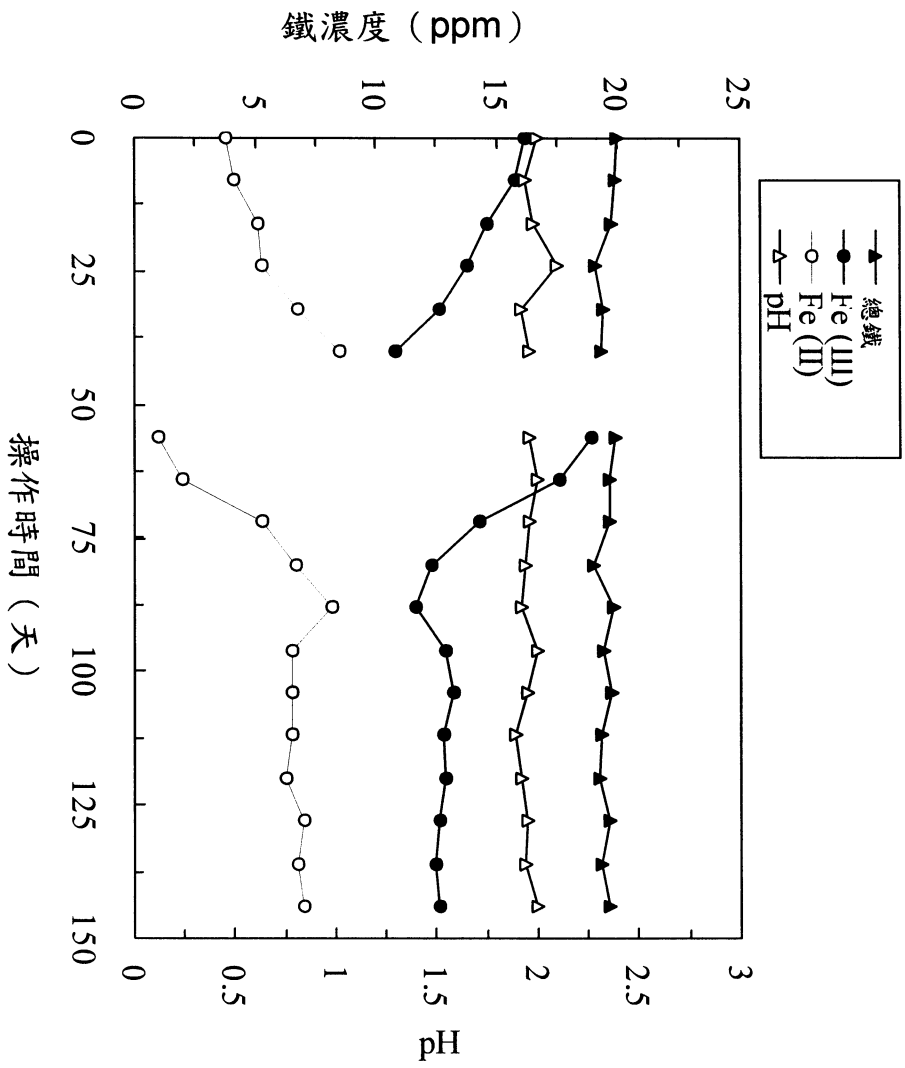
14. 依據申請專利範圍第 1 3 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該生物鐵再生槽裝置之容器的外部為控溫雙層夾層結構。
15. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該污染物為硫化氫。
16. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該起始形態為三價鐵離子。
17. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該微生物為氧化鐵桿菌 (Thiobacillus sp.)。
18. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該任何固態擔體為活性碳。
19. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該任何擔體為褐藻膠。
20. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該生物鐵再生槽裝置之微生物數目為 $7.64 \times 10^7 \sim 3.46 \times 10^9$ CFU/g-GAC。
21. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該生物鐵再生槽裝置之化學吸附劑為二價鐵離子 (Fe^{2+})。
22. 依據申請專利範圍第 1 項所述之去除硫化物與資源再生之系統，其中，該去除硫化物與資源再生之系統為生化密閉循環系統。



第1圖



第2圖



第3圖