

## 一、项目名称

硫化氢污染物脱除选择性强化技术及应用

## 二、提名单位（专家）意见

我单位认真审阅了该项目的提名材料，确认全部真实有效，相关内容符合四川省科学技术进步奖提名要求。

从源头控制硫化氢污染并回收为硫磺资源，既能够防治大气硫污染，又可降低我国硫磺对外依存度。本项目在国家自然科学基金、教育部博士点基金及教育部新世纪优秀人才计划等项目支持下构建了硫化氢污染物脱除选择性强化技术体系，实现了硫化氢污染物源头控制及资源化的耦合。主要技术创新：

1、通过废弃生物质原位成炭掺杂、低温氧化造孔以及微生物复合，发明了用于低浓度硫化氢选择性氧化制单质硫的氮掺杂多孔炭和微生物/多孔炭复合材料。2、发明了低浓度硫化氢选择性脱除的微生物/多孔炭横流式滴滤反应器，建立了“预洗吸收-微生物/多孔炭横流式滴滤反应-水循环原位再生”脱硫新工艺。3、构建了高浓度硫化氢旋流自转吸收和醇胺微液滴螺旋线公转分离耦合脱硫技术，研制了微液滴在线制备与微旋流器融合的脱硫塔，开发了“雾化制醇胺微液滴-高效选择性吸收硫化氢-气液微旋流分离回收胺液”脱硫新工艺。

项目已授权发明专利10项，发表论文26篇，其中SCI论文24篇，形成了自主创新的硫化氢污染物脱除选择性强化技术，成果应用于城镇污水处理、制药、啤酒、石油化工等行业的脱硫除臭，建成工业化装置38套，工程装置总投资约4.59亿元，处理含硫化氢等恶臭气体144万Nm<sup>3</sup>/h，消减硫化氢约2.4万吨/年，产生环境效益约9.18亿元/年。本项目推动了我国含硫化氢气体处理技术和装备的跨越，不仅可以消除大气灰霾中的硫化氢前体污染物，还可将其转化成硫磺，回收硫资源，具有重要的环保、社会和经济意义。

提名该项目为2019年度四川省科技进步奖一等奖。

## 三、项目简介

大气灰霾控制是我国打赢环境污染防治攻坚战的重中之重，PM<sub>2.5</sub>中硫酸盐的贡献率达35%，硫化氢等含硫污染物是硫酸盐前体物SO<sub>2</sub>的主要来源之一。从源头控制硫化氢污染并回收为硫磺资源，既能够防治大气硫污染，又可降低我国

硫磺对外依存度。本项目在国家自然科学基金、教育部博士点基金及教育部新世纪优秀人才计划等项目支持下，针对低浓度和高浓度含硫化氢气态污染物脱除技术的难题，首创了微界面调控选择性强化脱硫制硫新材料、新装备及新工艺，构建了硫化氢污染物脱除选择性强化技术体系，实现了硫化氢污染物源头控制及资源化的耦合。主要技术创新：

创新点 I：通过废弃生物质原位成炭掺杂、低温氧化造孔以及微生物复合，发明了用于低浓度硫化氢选择性强化氧化制单质硫的氮掺杂多孔炭和微生物/多孔炭复合材料。较常规活性炭，氮掺杂多孔炭穿透硫容从14 mg/g增加到229mg/g；微生物/多孔炭复合材料启动快、生物密度高、反应器高效紧凑、运行时间（去除率为90%）从4天提高至316天以上，突破了传统多孔炭选择性差、脱硫效率低、需频繁再生等难题。

创新点 II：发明了低浓度硫化氢选择性强化的微生物/多孔炭横流式滴滤反应器，建立了“预洗吸收-微生物/多孔炭横流式滴滤反应-水循环原位再生”污水处理行业脱硫新工艺。反应器床层额定压降为30 mm H<sub>2</sub>O/m，较传统竖流式逆流反应器降低了6.7倍，能耗显著降低；该工艺能够承受高负荷、长时饥饿等极端条件的冲击，能实现长期稳定运行，1年后H<sub>2</sub>S去除能力119 g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>（去除率>90%），远高于传统生物工艺。

创新点 III：构建了高浓度硫化氢旋流自转吸收和醇胺微液滴螺旋线公转分离耦合脱硫技术，研制了微液滴在线制备与微旋流器融合的脱硫塔，开发了“雾化制醇胺微液滴-高效选择性吸收硫化氢-微旋流气液分离回收胺液”石化行业脱硫新工艺。气体的硫化氢浓度由10000ppmv降低至小于10ppmv，硫化氢去除选择性大于90%，出口气体夹带液滴含量小于50mg/m<sup>3</sup>，实现脱硫剂单耗降低60%。

项目已获发明专利 10 项，发表论文 26 篇，其中 SCI 论文 24 篇，形成了自主创新的含硫化氢气体污染物脱除选择性强化技术，成果应用于城镇污水处理、啤酒、制药、石油化工等行业，已经建成工程化装置 38 套，工程装置总投资 4.59 亿元，处理含硫化氢等恶臭气体 144 万 Nm<sup>3</sup>/h，每年消减硫化氢约 2.4 万吨，每年产生环境效益约 9.18 亿元；该项目得到了国内外同行的好评，对推进含硫化氢气态污染物处理技术应用具有重要意义。项目推动了我国含硫化氢气体处理技术的显著进步，不仅可以消除大气灰霾中的前体污染物硫化氢，还可将其转化成硫磺，回收硫资源，具有重要的环保、社会和经济意义。

## 四、客观评价

### 1. 科技查新报告

本项目于2019年4月29日委托中国科学院成都科技查新咨询中心对本项目的科技创新点进行查新:

(1)在生物质炭化过程中引入含氮磷酸盐,成炭后通过空气氧化去除木质素炭,获得氮掺杂多孔炭材料,得率大于45%、比表面积 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔孔容 $0.223\text{ cm}^3/\text{g}$ 、中孔孔容 $0.253\text{ cm}^3/\text{g}$ ,表面含氮官能团比例大于11%,硫容高达 $229\text{ mg}/\text{g}$ ;通过自养硫氧化菌与多孔炭协同构建微生物/多孔炭复合材料,系统抗冲击负荷高,316天后硫化氢去除率仍能大于90%。(2)微生物/多孔炭横流式滴滤反应器将气流与循环液的相遇角由 $180^\circ$ 改为 $90^\circ$ ,反应器气流阻力大幅减小,当床层空速为 $0.15\text{ m}/\text{s}$ ,该反应器的床层压降为 $30\text{ mm H}_2\text{O}/\text{m}$ ,能稳定运行300天以上。(3)微旋流脱硫塔集微液滴发生器与微旋流器为一体,在旋流器前端引入精细雾化装置,使醇胺溶液微液滴化,雾化微液滴粒径小于 $20\mu\text{m}$ ,吸收效率大于99.5%,分离效率高于90%,最大压力降不大于 $30\text{ mmH}_2\text{O}/\text{m}$ ;开发了“雾化制醇胺微液滴-高效选择性吸收硫化氢-微旋流气液分离回收胺液”新工艺,含硫化氢气体浓度由 $10000\text{ ppmv}$ 降低至小于 $10\text{ ppmv}$ ,硫化氢去除选择性大于90%,出口气体夹带液滴含量小于 $50\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

查新结论如下:综上所述,该项目《硫化氢污染物脱除选择性强化技术及应用》涉及的查新点,在本次检索范围和时间内,除本项目科研团队成员所发表的文章之外,其他文献报道与本课题查新点均有不同之处,未见与本课题查新点相同的文献报道。

## 2. 工程项目监测报告

(1)2013年4月26日,重庆市环境监测中心对重庆港城工业园A区污水处理厂经脱硫除臭装置后排放的废气进行了监测,并出具了《重庆市环境监测中心监测报告》(渝环(监)字[2013]第WT19号),废气排放口硫化氢浓度低于标准方法检出限,达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》GB18918-2002中废气排放一级标准。

(2)2013年11月19~29日,华测检测对秦皇岛紫竹药业有限公司污水站脱硫除臭装置后排放废气进行检测,并出具了监测报告-EDD37F001082。脱硫除臭装置处理后排放气体中硫化氢浓度为 $0.225\text{ mg}/\text{L}$ ,达到了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)。

(3)2018年7月24~25日,山东华舜环境检测有限公司对华润雪花啤酒(滨州)有限公司经过脱硫除臭装置排放的硫化氢、氨气以及臭气进行检测,并出具了监测报告-HS180711。其中硫化氢平均出口浓度低于 $0.753\text{ mg}/\text{m}^3$ ,达到《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)。

(4) 2018年8月31~9月11日, 青岛市华测检测技术有限公司对钱塘江路泵站脱硫除臭装置排放的废气进行检测, 并出具了监测报告-EDD38K001441。其中下风向西厂界中心处排放气体中硫化氢浓度未检出, 达到《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) 一级标准。

(5) 2018年9月8-9日, 重庆厦美环保科技有限公司对华润雪花啤酒(四川)有限责任公司达州分公司排放的有组织废气进行了检测, 并出具了监测报告-厦美【2018】第YS115号。该公司污染源废气排入的区域属于二类功能。两日H<sub>2</sub>S排放浓度低于0.02 mg/m<sup>3</sup>, 达到《恶臭污染物排放标准》GB 14554-93。

### 3. 国内外学术界的引用和评价

本项目在Journal of Hazardous Materials, Bioresource Technology等国际期刊上发表学术论文24篇, 该项目的创造性、先进性得到了国内外同行的好评。这些研究结果对深入理解硫化氢污染物脱除选择性强化技术具有重要意义。

英国环境著名学者 T. Komang Ralebitso-Senior 教授在综述文献 (Environmental Science & Technology, 2012, 46, p8543) 中正面评价本项目采用废弃多孔炭作为载体的生物滤池可获得和其他商业载体同样高的脱硫效果, 且自主设计的横流式滴滤反应器脱硫的效果能够长时间保持稳定运行。世界大气污染控制领域著名学者 D. Gabriel (Water, Air, & Soil Pollution, 2012, 223, P3489, p3495) 大幅正面评价了本项目对于活性炭生物膜系统高效协同脱硫除氮机理的研究。巴西环境著名学者 D. Cristina Schiavon Maia (Renewable Energy, 2017, 109, p190) 正面评价本项目使用多孔炭作为微生物载体系统对 H<sub>2</sub>S 的去除效率达 95%-100%, 证实了微生物/多孔炭复合材料对 H<sub>2</sub>S 脱除的高效性。国家基金委杰出青年基金项目获得者中科院吴永红教授 (Environmental Pollution, 2011, 159, p2972) 引用了本项目提出的多孔炭生物脱硫过程能够生物再生并保持自循环状态下的生物膜菌落机制, 并用来解释他们活性土壤过滤器使用寿命延长的实验结果。

## 五、推广应用情况

本项目开发了自主创新的硫化氢污染物脱除选择性强化技术, 成果应用于城镇污水处理、啤酒、制药、石油化工等行业脱硫除臭, 建成工业化装置38套, 工程装置总投资4.59元, 处理含硫化氢等恶臭气体144万Nm<sup>3</sup>/h, 每年消减硫化氢约2.4万吨, 每年产生环境效益约9.18亿元。

自2011年起，新型微生物/多孔材料高效脱硫除臭技术分别在四川省科学城天人环保有限公司、四川三新生物与环境工程有限公司承担的废气脱硫除臭工程应用，如四川得阳特种新材料有限公司（70000 Nm<sup>3</sup>/h臭气）、重庆港城工业园A区污水处理厂（13000 Nm<sup>3</sup>/h）、华润雪花啤酒（滨州）有限公司（16000 Nm<sup>3</sup>/h）等工程。排放尾气中H<sub>2</sub>S浓度达到国家《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中废气排放二级标准以及《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）中废气排放二级标准，运行稳定，环保和社会效益显著。

自2011年起，醇胺微液滴高效旋流脱硫技术分别在中石油云南石化、中石油乌鲁木齐石化、中石油玉门石化、中石化长岭石化等工程中应用，该技术将甲基二乙醇胺溶液雾化为小于20 μm的微液滴，与混合废气共同通入微旋流器，微液滴与气体中硫化氢在旋流场中充分接触，吸收了H<sub>2</sub>S的液滴与净化后气体被旋流分离，该技术同时实现了含硫废气净化和含硫胺液的高效富集回收。排放尾气中H<sub>2</sub>S浓度达到国家《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93），该装置目前运行稳定，环保和社会效益显著。

主要应用单位情况见下表：

主要应用单位情况表

序号	单位名称	应用的技术	应用对象及规模	应用起止时间	单位联系人/电话
1	宁夏伊品生物科技股份有限公司	本成果技术	污水站（二期）臭气，规模 6000 Nm <sup>3</sup> /h	2011.04-至今	肖书学 13895611198
2	四川得阳特种新材料有限公司	本成果技术	污水处理臭气，规模 70000 Nm <sup>3</sup> /h	2011.06-至今	晏光银 13688080198
3	中石化长岭分公司	本成果技术	170 万吨/年渣油加氢装置循环氢脱硫系统，规模 187000 Nm <sup>3</sup> /h	2011.09-至今	彭长利 15973019966
4	重庆港城工业园 A 区污水处理厂	本成果技术	污水处理臭气，规模 13000 Nm <sup>3</sup> /h	2012.01-至今	周衍忠 15802345417
5	河北华荣制药有限公司	本成果技术	废水处理臭气，规模 11000 Nm <sup>3</sup> /h	2012.01-至今	刘军 13932117810
6	秦皇岛紫竹药业有限公司	本成果技术	污水处理臭气，5000 m <sup>3</sup> /h	2013.03-至今	佟昌杰 13373278157
7	新疆乌苏啤酒(伊宁)有	本成果技术	污水处理臭气，规模 8000 Nm <sup>3</sup> /h	2013.08-至今	阮经理 13558711753

	限公司				
8	中石油乌鲁木齐石化	本成果技术	150万吨/年蜡油加氢装置循环氢脱硫系统, 规模 134000 Nm <sup>3</sup> /h	2013.09-至今	左鹏 15999165662
9	中石油玉门石化	本成果技术	70万吨/年柴油加氢装置循环氢脱硫系统, 规模 33000 Nm <sup>3</sup> /h	2014.09-至今	王健 18641399518
10	钱塘江泵站污水处理厂	本成果技术	污水处理臭气, 规模 13000 Nm <sup>3</sup> /h	2016.01-至今	于宁静 18563979780
11	中石油云南石化	本成果技术	210万吨/年蜡油加氢裂化装置循环氢脱硫系统, 规模 504000 Nm <sup>3</sup> /h	2017.06-至今	石磊 135 98180102
12	成都新都工业东区污水处理厂	本成果技术	污水处理臭气, 规模 7000 Nm <sup>3</sup> /h	2017.07-至今	何继辉 13730886567
13	山东北成环境工程有限公司(山东科源项目)	本成果技术	污水处理臭气, 规模 12000 Nm <sup>3</sup> /h	2017.08-至今	田保光 18888291151
14	华润雪花啤酒(滨州)有限公司	本成果技术	污水处理臭气, 规模 16000 m <sup>3</sup> /h	2017.12-至今	王玉山 15854663988
15	华润雪花啤酒(达州)有限公司	本成果技术	污水处理臭气, 规模 10000 Nm <sup>3</sup> /h	2018.03-至今	贺琦鉴 15892404057

## 六、主要知识产权证明目录

知识产权(标准)类别	知识产权(标准)具体名称	国家(地区)	授权号(标准编号)	授权(标准发布)日期	证书编号(标准批准发布部门)	权利人(标准起草单位)	发明人(标准起草人)	发明专利(标准)有效状态
发明专利	一种利用废弃植物基生物质制备活性炭及方法	中国	ZL201610125997.2	2019-03-26	3309184	四川大学	江霞, 白时兵, 蒋文举, 刘洪英, 李稀	有效期内

发明专利	胺液液滴选择性 脱出气体中硫化 氢的方法及装置	中国	ZL2012 103395 24.4	2014 -09- 24	1487285	上海华 畅环保 设备发 展有限 公司	钱鹏, 汪华 林, 许德建, 崔馨, 黄聪, 闫超	有效期内
发明专利	超声雾化液滴选 择性脱硫化氢的 方法与装置	中国	ZL2012 103394 35.X	2015 -07- 15	1728128	上海华 畅环保 设备发 展有限 公司	钱鹏, 汪华 林, 许德建, 吴精平, 邱 阳, 吴文锋	有效期内
发明专利	一种由稻壳热解 炭一步制备载铁 活性炭催化剂的 方法	中国	ZL2014 104797 31.9	2016 -03- 30	2005 907	四川大 学	李桂英, 张 弦, 李亚馨, 杨瑞光, 胡常 伟	有效期内
发明专利	一种由稻壳热解 炭制备活性炭的 方法	中国	ZL2013 104607 39.6	2015 -10- 07	1812 866	四川大 学	李桂英, 张 弦, 杨瑞光, 刘慧慧, 梁秀 丽, 胡常伟	有效期内
发明专利	液硫池尾气处理 方法与装置	中国	ZL2014 107426 96.5	2016 -8-2 4	2207225	上海华 畅环保 设备发 展有限 公司	徐银香, 钱 鹏, 汪华林, 沈其松, 金 洲, 陈上访, 林霄红	有效期内
发明专利	硫磺回收单元液 硫旋流脱 H <sub>2</sub> S 的 方法与装置	中国	ZL2012 105767 61.2	2014 -11- 5	1510230	上海华 畅环保 设备发 展有限 公司	范轶, 李浩, 朱学军, 汪华 林, 吴文锋, 沈玲, 钱卓 群, 封金兰	有效期内
发明专利	克劳斯法制硫尾 气净化的旋流强 化方法与装置	中国	ZL2013 101252 33.X	2015 -10- 21	1817779	上海华 畅环保 设备发 展有限 公司	白兆圆, 汪华 林, 钱鹏, 范 铁, 吴瑞豪, 陈建琦	有效期内

发明专利	一种冷高压分离器的微旋流强化分离装置和方法	中国	ZL2011 102654 26.6	2014 -10- 15	1499157	上海华畅环保设备发展有限公司	李剑平,汪华林,沈玲,张艳红,黄渊,马良,许德建,吴文锋,汪华奎	有效期内
发明专利	一种污水处理用填料及其制备方法	中国	ZL2015 101551 85.8	2017 -10- 31	2675032	四川省科学城天人环保有限公司	张进,刘成军,刘选云,梁仁君,罗贤,杨仁凯	有效期内

## 七、主要完成人情况

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目技术创造性贡献
江霞	1	/	教授	四川大学	四川大学	总体方案的制定并组织实施、生物脱硫技术实验方案的制定和实施、参与产业化方案的制定和部分实施工作
张进	2	总经理	高级工程师	四川省科学城天人环保有限公司	四川省科学城天人环保有限公司	负责生物脱硫除臭技术推广应用,为解决工程中出现的问题提供技术支持;
李桂英	3	/	教授	四川大学	四川大学	负责生物脱硫复合材料实验方案的制定和实施工作
蒋文举	4	/	教授	四川大学	四川大学	负责生物脱硫技术实验方案的制定和实施指导、参与产业化方案的制定和部分实施工作
吴文锋	5	项目经理	工程师	上海华畅环保设备发展有限公司	上海华畅环保设备发展有限公司	负责醇胺微液滴旋流脱硫技术与装备产业化方案的制定和部分实施工作
陈义宾	6	总经理	经济师	四川三新生物与环境工程有限公司	四川三新生物与环境工程有限公司	参与生物脱硫反应器的研发和推广应用,部分工程示范建设、运行和维护
崔馨	7	项目经理	工程师	上海华畅环保设备发展有限公司	上海华畅环保设备发展有限公司	参与醇胺微液滴旋流脱硫技术与装备产业化方案的制定和部分实施工作;



汪华林	8	/	教授	四川大学	四川大学	参与醇胺微液滴旋流脱硫技术实验方案的制定和实施、参与产业化方案的制定和部分实施工作；
-----	---	---	----	------	------	--------------------------------------------

## 八、主要完成单位及创新推广贡献

单位名称	排名	对本项目科技创新和推广应用情况的贡献
四川大学	1	1、组织总体方案的制定和组织实施； 2、负责选择性强化脱硫技术和装备的研究开发； 3、参与产业化技术方案的制定和技术服务工作。
四川省科学城天人环保有限公司	2	1、负责生物脱硫技术示范应用和推广工作； 2、负责工程设计方案和建设性工作。
上海华畅环保设备发展有限公司	3	1、负责醇胺微液滴旋流脱硫技术示范应用和推广工作； 2、负责工程运行、管理、维护等服务。
四川三新生物与环境工程有限公司	4	1、参与生物脱硫除臭反应器的研发和推广应用； 2、参与工程示范建设、运行和维护。

## 九、完成人合作关系说明

项目第一完成人江霞、第三完成人李桂英、第四完成人蒋文举和第八完成人汪华林属于四川大学教师，合作开展本项目研究，共同申请发明专利，共同发表研究论文，共同指导研究生；项目第一完成人江霞与项目第二完成人四川省科学城天人环保有限公司总经理张进、项目第六完成人四川三新生物与环境工程有限公司总经理陈义宾开展长期的产业化合作；第八完成人汪华林与项目第五完成人和第七完成人上海华畅环保设备发展有限公司吴文锋和崔馨开展长期的产业化合作。具体如下：

- 江霞：现任四川大学国家烟气脱硫工程技术研究中心常务副主任，负责生物脱硫技术原理研究、脱硫复合材料研制和脱硫反应器开发及选择性强化技术集成创新工作，共同指导工程示范及技术推广工作。共同授权发明专利：ZL201610125997.2；共同发表文章 *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, *RSC Adv.*等。
- 张进：毕业于四川大学环境监测专业，现任四川省科学城天人环保有限公司总经理、四川大学建筑与环境学院实习基地的企业责任人，负责生物脱硫技术工程示范建设、运行、维护以及推广工作，与蒋文举等共同进行技术开发（12H0527Z1201）。授权发明专利：ZL201510155185.8。
- 李桂英：四川大学化学学院教师，负责生物脱硫复合材料制备方法研究工作。获发明专利：ZL201410479731.9，ZL201310460739.6。
- 蒋文举：四川大学国家烟气脱硫工程技术研究中心副主任，负责指导生物脱

硫技术原理研究、脱硫复合材料研制和脱硫反应器开发工作。与江霞等共同授权专利：ZL201610125997.2，共同发表文章 Appl. Microbiol. Biotechnol., RSC Adv. 等。

5. 吴文锋：上海华畅环保设备发展有限公司项目经理，参与醇胺微液滴旋流脱硫技术与装备产业化方案的制定和部分实施工作。共同授权发明专利：ZL201210339435.X， ZL201210576761.2， ZL 201110265426.6。

6. 陈义宾：现任四川三新生物与环境工程有限公司总经理，共同进行生物脱硫除臭反应器的研发和推广应用，共同参与生物脱硫技术的工程示范建设、运行和维护。

7. 崔馨：上海华畅环保设备发展有限公司项目经理，共同参与醇胺微液滴旋流脱硫技术与装备产业化方案的制定和部分实施工作。共同授权专利：ZL201210339524.4。

8. 汪华林：四川大学国家烟气脱硫工程技术研究中心主任，共同参与醇胺微液滴旋流脱硫技术实验方案的制定和实施、参与产业化方案的制定和部分实施工作。共同授权发明专利：ZL201210339524.4， ZL201210339435.X， ZL 201110265426.6， ZL201210576761.2， ZL201310125233.X。