

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101934191 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 201010274450. 1

C01C 1/245(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 06

(71) 申请人 江苏新世纪江南环保有限公司

地址 211100 江苏省南京市江宁国家级高新技术开发区天元路 108 号

(72) 发明人 徐长香 罗静 傅国光

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任公司 32112

代理人 周静

(51) Int. Cl.

B01D 53/78(2006. 01)

B01D 53/79(2006. 01)

B01D 53/60(2006. 01)

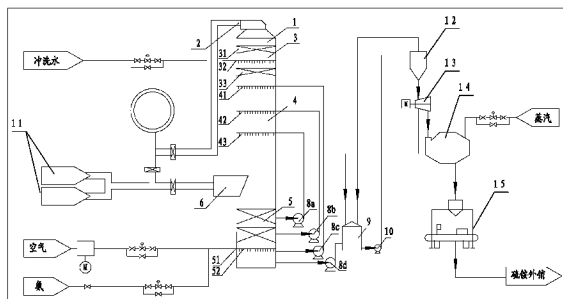
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

氨法烟气同时脱硫脱硝的方法

(57) 摘要

本发明涉及氨法同时脱硫脱硝的方法,在脱硫脱硝系统中进行,所述脱硫脱硝系统包括脱硫脱硝塔,所述脱硫脱硝塔设有水洗除雾段、吸收段和氧化段,吸收段从上而下设有第一脱硫喷淋层、第二脱硫喷淋层和脱硝喷淋层,氧化段从上而下设有分别通过塔外循环管路与脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层相通的脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层,烟气从烟气入口进入,依次与脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液进行接触,脱硝、脱硫,然后进入水洗除雾段后排出,喷淋层的吸收液下降至氧化段,在氧化层反应,生成硫酸铵,脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层的吸收液分别经塔外循环管路输送至脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层。



1. 一种氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,其特征在于,在脱硫脱硝系统中进行,所述脱硫脱硝系统包括脱硫脱硝塔,所述脱硫脱硝塔自上而下设有水洗除雾段、吸收段和氧化段,其中吸收段从上而下设有第一脱硫喷淋层、第二脱硫喷淋层和脱硝喷淋层,氧化段从上而下设有脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层,脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层分别通过塔外循环管路与脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层相通,烟气入口设于吸收段和氧化段之间,氧化层设有氧化空气和吸收剂入口,具体的工艺流程为:

烟气从烟气入口进入,向上运行,依次与脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液进行接触,脱硝、脱硫,然后进入水洗除雾段后排出,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液因重力作用下降至下部的氧化段,在氧化层与从氧化空气和吸收剂入口进入的空气和氨气进行反应,生成硫酸铵,脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层的吸收液分别经塔外循环管路输送至脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层,

其中,脱硝喷淋层的吸收液的 pH 值为 3.1-6.9,第一、二脱硫喷淋层的吸收液 pH 值为 3.1-6.5,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液温度为 42-70℃,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液总和的体积与烟气体积之比 $1.51/m^3-201/m^3$ 。

2. 如权利要求 1 所述的氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,其特征在于,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液总和的体积与烟气体积之比 $1.51/m^3-101/m^3$ 。

3. 如权利要求 2 所述的氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,其特征在于,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液总和的体积与烟气体积之比 $1.51/m^3-51/m^3$ 。

4. 如权利要求 1 所述的氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,其特征在于,所述脱硫脱硝系统还包括硫酸铵回收装置,硫酸铵回收装置与氧化层底部连接,待氧化层底部硫酸铵浆料的固含量达到 5% -15%后输送至硫酸铵回收装置。

5. 如权利要求 4 所述的氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,其特征在于,所述硫酸铵回收装置包括顺序连接的循环槽、旋流器、离心机、干燥机,同时,将旋流分离器的上溢流口和离心机的液体出口与循环槽相通,待脱硫脱硝塔内硫酸铵浆料的固含量达到 5% -15%后经循环槽进入旋流器,旋流器的下溢料口固含量达到 30% -60%,料浆进入离心机,经分离后得到含水物料送入干燥机干燥,旋流器和离心机的母液回至循环槽。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,其特征在于,氧化层 pH 值为 4-6.5,反应压力为 0.1-0.25MPa,氧化空气量为理论所需量的 1.2-4.5 倍。

氨法烟气同时脱硫脱硝的方法

技术领域

[0001] 本发明为环保领域,涉及燃煤锅炉所排放烟气的净化方法,具体指氨法烟气同时脱硫脱硝的方法。

背景技术

[0002] 随着我国经济的发展,我国对能源的需求与消耗大幅度地增加,大量的化石燃料在燃烧过程中释放出 SO_2 、 NO_x 、粉尘等污染物带来严重的环境问题,也促进了燃料,特别是煤的洁净燃烧技术的研究与发展,其中燃煤二氧化硫和氮氧化物排放控制技术是近些年来国际上研究的热点课题。

[0003] 目前,用于燃煤锅炉烟气脱硫、脱硝和烟气除尘等工艺和设备绝大多数还是独立开发的,形成各自的技术体系和工艺流程,为实现对脱硫、脱硝的各自要求,需要建设多套装置,工艺复杂、投资较大。

[0004] 目前烟气脱硝技术主要有 SCR(选择性催化还原)和 SNCR(选择性非催化还原),皆是利用氨作还原剂,还原的产物是氮气。其中 SCR 法脱硝效率高,但其工艺和设备系统较复杂,催化剂昂贵、耗量大,装置运行成本高;SNCR 法工艺和设备系统较简单,装置运行成本不高,但脱硝率不能保证。

[0005] 目前国内烟气脱硫较多采用的是石灰石-石膏法,这种脱硫方法投资较大,要消耗大量的石灰石资源,且产生脱硫废水和副产大量石膏,副产价值不高。随着氨法脱硫技术的广泛应用,氨法脱硫的优势日益显现。氨法脱硫在脱硫的同时可副产硫酸铵化肥等有价值产品,且不产生任何的二次污染,属于绿色清洁完全资源化的脱硫技术。但其脱硝能力并不高。

[0006] 为解决上述问题,专利 CN2712446 中提出了一种多级串联式氨法脱硫脱硝装置,其结构较复杂、运行操作困难;专利 CN101053747 中提出了一种先行氧化烟气中 NO ,再利用氨做吸收剂进行脱硫脱硝的工艺,需消耗大量双氧水、臭氧等氧化剂。同时上述工艺和装置脱硝时皆需消耗氨,成本较高。

[0007] 由此可见,如能开发一种系统结构简单、氨耗相对较低的脱硫脱硝的联合工艺,必将对湿式氨法的推广和应用带来深远影响。

发明内容

[0008] 本发明提供一种氨法同时脱硫脱硝的方法,脱硝时无需消耗氨,脱硫脱硝率高。

[0009] 所述氨法烟气同时脱硫脱硝的方法,在脱硫脱硝系统中进行,所述脱硫脱硝系统包括脱硫脱硝塔,所述脱硫脱硝塔自上而下设有水洗除雾段、吸收段和氧化段,其中吸收段从上而下设有第一脱硫喷淋层、第二脱硫喷淋层和脱硝喷淋层,氧化段从上而下设有脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层,脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层分别通过塔外循环管路与脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层相通,烟气入口设于吸收段和氧化段之间,氧化层设有氧化空气和吸收剂入口,具体的工艺流程为:

[0010] 烟气从烟气入口进入,向上运行,依次与脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液进行接触,脱硝、脱硫,然后进入水洗除雾段后排出,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液因重力作用下降至下部的氧化段,在氧化层与从氧化空气和吸收剂入口进入的空气和氨气进行反应,生成硫酸铵,脱硝循环层、脱硫循环层和氧化层的吸收液分别经塔外循环管路输送至脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层,

[0011] 其中,脱硝喷淋层的吸收液的pH值为3.1-6.9,第一、二脱硫喷淋层的吸收液pH值为3.1-6.5,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液与烟气接触的反应温度为42-70℃,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液总和的体积与烟气体积之比为1.5l/m³-20l/m³,脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液总和的体积与烟气体积之比可进一步选择为1.5l/m³-10l/m³,或1.5l/m³-5l/m³。

[0012] 优选的,氧化层pH值为4-6.5,反应压力为0.1-0.25MPa,氧化空气量为理论所需量的1.2-4.5倍。

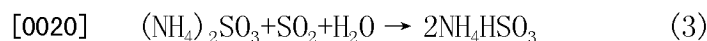
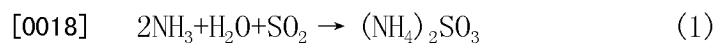
[0013] 作为本发明的改进,所述脱硫脱硝系统还包括硫酸铵回收装置,硫酸铵回收装置与氧化层底部连接,待氧化层底部硫酸铵浆料的固含量达到5%-15%后输送至硫酸铵回收装置。

[0014] 作为本发明的进一步优选方案,所述硫酸铵回收装置包括顺序连接的循环槽、旋流器、离心机、干燥机,同时,将旋流分离器的上溢流口和离心机的液体出口与循环槽相通,待脱硫脱硝塔内的硫酸铵浆料的固含量达到5%-15%后经循环槽进入旋流器,旋流器下溢料口固含量达到30%-60%,料浆进入离心机,经分离后得到含水物料送入干燥机干燥,旋流器和离心机的母液回至循环槽重新结晶。

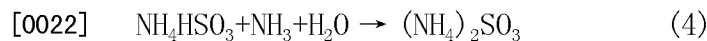
[0015] 本发明所述氨法烟气同时脱硫脱硝的方法可分为四个步骤:脱硫吸收、脱硝吸收、亚铵氧化、水洗除雾。其流程是:烟气进入净化系统后与吸收液进行接触降温,通过脱硝段、脱硫段与吸收液作用脱除SO₂、NO_x后再进入水洗除雾段除去烟气中的液滴后排出净烟气;吸收液在氧化层内经强制氧化形成硫酸铵溶液。各段具体原理如下:

[0016] 1) 脱硫吸收

[0017] 采用氨做脱硫剂,将其喷射到烟气中,吸收烟气中的SO₂,其化学反应方程式如下:

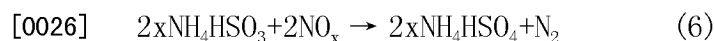
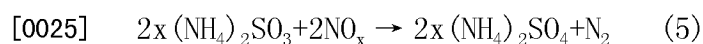


[0021] 在吸收过程中所生成的酸式盐NH₄HSO₃对SO₂不具有吸收能力,随着吸收过程的进行,吸收液中NH₄HSO₃的数量增多,吸收液的吸收能力下降,因此需向吸收液中补充氨,使其转化为(NH₄)₂SO₃以保持吸收液的吸收能力,其反应方程式如下:



[0023] 2) 脱硝吸收

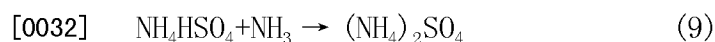
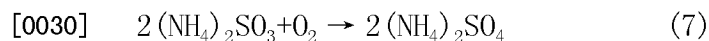
[0024] 氨吸收SO₂过程中产生的(NH₄)₂SO₃和NH₄HSO₃具有一定的还原性,可与烟气中的NO_x作用,使其还原成N₂,其化学反应方程式如下:



[0027] 利用亚铵的还原性能实现脱硝,节省了氨耗、提高了吸收剂利用率。

[0028] 3) 亚铵氧化

[0029] 利用压缩空气作氧化剂对 NH_3 吸收 SO_2 形成的亚铵盐进行强制氧化,以期得到稳定的、经济价值高的硫酸铵产品,其反应方程式如下:



[0033] 4) 除雾吸收

[0034] 对经过脱硫脱硝反应的烟气进行洗涤除雾,脱除烟气中夹带的氨和液滴,避免了气溶胶的产生,从而可实现烟气的洁净排放。

[0035] 本发明各段的工艺参数控制如下:

[0036] 1) 吸收反应

[0037] 脱硝吸收液:脱硝吸收剂为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 NH_4HSO_3 ,因此需控制脱硝吸收液 pH 在 3.1-6.9;

[0038] 脱硫吸收液:脱硫吸收剂为 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,其中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 吸收 SO_2 效率较高,同时考虑对氨逃逸的控制,需控制脱硫吸收液 pH 在 3.1-6.5。

[0039] 为保证脱硫脱硝效率,烟气与吸收液的接触吸收需保持较大的液气比,本工艺一股控制脱硝喷淋层、第二脱硫喷淋层和第一脱硫喷淋层的吸收液总和的体积与烟气体积之比 1.5l/m^3 - 20l/m^3 ,且应按流场分布及烟气要求分层布置。

[0040] 吸收液与烟气接触的反应温度控制在 42 - 70°C ,可保证对 NO_x 的充分吸收。

[0041] 2) 氧化反应

[0042] 脱硫副产亚硫酸铵溶液在低浓度时较易氧化,但随着浓度增加,溶液中溶氧量减少,氧化效率下降。针对这情况,以往有加压氧化、催化氧化等方法,皆需另建一套氧化装置,使整个系统的运行费用难以下降。本工艺在系统内通过压缩空气强制氧化,维持反应压力在 0.1 - 0.25MPa ,同时控制溶液 pH 在 4 - 6.5 ,氧化率可维持在 98% 以上。氧化空气量为理论所需量的 1.2 - 4.5 倍。

[0043] 本发明工艺可实现高效经济地吸收烟气中的二氧化硫并将吸收产物亚硫酸铵氧化产生出高浓度的硫酸铵浆液,氧化段溶液的组成上下是渐变的,底部的硫酸铵产物可通过常规的生产配置低成本地制成商品农用硫酸铵,同时利用氨脱硫中间产物对氮氧化物进行还原脱除。

[0044] 与现有的发明工艺相比,本发明具有如下优点:

[0045] 其一,本发明将烟气的脱硫、脱硝过程联合进行,既简化了工艺流程、减小了设备占地面积,又避免了重复投资,大幅降低了设备的投资和运行费用;其二,本发明利用脱硫中间产物进行脱硝,不增加氨耗;其三,本发明的脱硫副产物为硫酸铵,氮氧化物被还原为氮气随净烟气排出,可实现脱硫脱硝产物的无害化和资源化利用。综上所述,本发明投资小、能耗低、工艺及系统简单、运行成本低,同时在不增加氨耗的基础上脱硫率可达 95% 以上,脱硝率也可达 30% - 70% 。

附图说明

[0046] 图 1 是实施例 1 所述脱硫脱硝系统的流程框图。

具体实施方式

[0047] 实施例 1

[0048] 如图 1 所示,引风机 11 输送的烟气从脱硫脱硝塔 1 中部的烟气入口 6 进入的吸收段 4,与来自脱硝喷淋层 43、脱硫喷淋层 41、42 的吸收液进行接触,脱硝并脱硫,同时烟气被降温到 70℃ 以下,向上进入上部的水洗除雾段 3,经水洗层 33、水喷淋层 32,吸收除去烟气中未被反应的氨,然后通过除雾层 31,除雾后从出口 2 排出净烟气。塔下部的氧化段 5 的上部为脱硝循环层,中部为脱硫循环层,底部为氧化层,氧化层设有空气分布器 52;脱硝循环层通过塔外循环管路与吸收段的下层喷淋器 43 相通,脱硫循环层通过塔外循环管路与吸收段的中层喷淋器 42 相通,氧化层通过塔外循环管路与吸收段的上层喷淋器 41 相通,各循环管路分别设有循环泵 8a、8b、8c,氧化层底部通过出料泵 8d 与硫铵回收装置连通,硫铵回收装置包括顺序连接的循环槽 9、旋流器 12、离心机 13、干燥机 14,同时,旋流器 12 的上溢流口以及离心机 13 的液体出口连接至循环槽 9。

[0049] 塔内吸收了二氧化硫的吸收液含有大量亚硫酸铵和亚硫酸氢铵,吸收液因重力作用下降而集于塔 1 的下部氧化段 5,氧化空气及脱硫剂氨从入口 51 输入下部空气分布器 52,充分利用烟气中剩余氧的自然氧化和辅助以空气对硫酸铵和硫酸氢铵进行强制氧化生成硫酸铵,并实现氨的均匀分布。

[0050] 待硫酸铵料浆的固含量达到 5% -15% 后由出料泵 8d 输送至循环槽 9,再经结晶泵 10 输送至旋流器 12,旋流器 12 下溢流口料浆固含量达 30% -60%,料浆进入离心机 13 经分离后得到含水 3% -5% 的物料,送入干燥系统,得到含水小于 1% 的物料,包装外销。旋流器 12 和离心机 13 的母液回至循环槽 9,实现循环处理。

[0051] 本发明的应用实例:

[0052] 用于 410t/h 的蒸汽锅炉燃煤烟气脱硫脱硝工程其处理烟气量为 505000Nm³/h,烟气 SO₂ 含量 4500mg/Nm³,烟气 NO_x 含量 650mg/Nm³。脱硫脱硝净化塔的塔径为 φ9000,塔高 40m。

[0053] 系统如图 1。

[0054] 结晶泵可产生料浆 53000kg/h,旋流器可产出固相硫酸铵 4300kg/h,离心机可产出固相硫酸铵 3800kg/h。

[0055] 主要工艺参数为:

[0056] 氧化压缩空气流量——40m³/min;

[0057] 脱硝喷淋层——流量 400m³/h, pH 值控制在 5.6 左右,温度 56℃;

[0058] 脱硫喷淋层流量——2×300m³/h, pH 值控制在 5.2 左右,温度 55℃;

[0059] 液氨用量 1190kg/h;

[0060] 吸收塔进口压力 700Pa,吸收塔出口压力 -70Pa。

[0061] 运行效果:

[0062] 整个装置脱硫率 98.5%,脱硝率 66.1%,总压降 1100Pa。

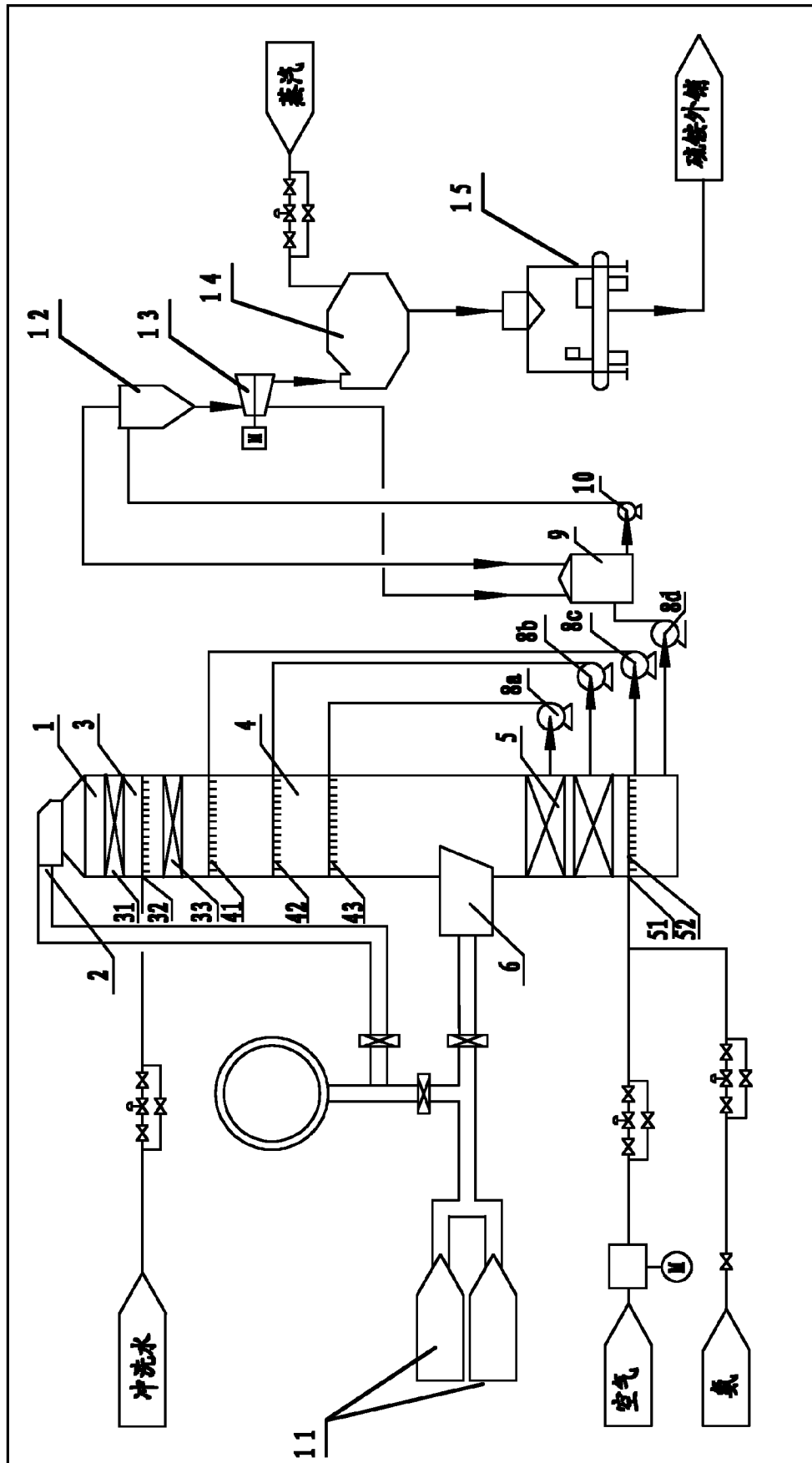


图 1