

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610018030.0

[45] 授权公告日 2009年7月29日

[11] 授权公告号 CN 100518889C

[22] 申请日 2006.9.13

[21] 申请号 200610018030.0

[73] 专利权人 史选增

地址 471000 河南省洛阳市高新开发区三山路5号皇都小区1-3-101

[72] 发明人 史选增 邵本良

[56] 参考文献

CN1401414A 2003.3.12

CN1600410A 2005.3.30

CN1736559A 2006.2.22

JP9-313878A 1997.12.9

US6773555B1 2004.8.10

审查员 李 征

[74] 专利代理机构 洛阳市凯旋专利事务所

代理人 陆 君

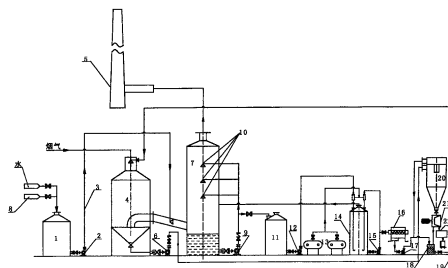
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

[54] 发明名称

一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺

[57] 摘要

本发明涉及环境保护领域大气污染治理脱硫脱氮工艺技术，针对现有的氨-肥法脱硫技术回收硫酸铵化肥生产成本过高而回收的硫酸铵产品品质较低的问题以及半干式氨法脱硫技术对环境造成二次污染的问题，本发明提出了一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，其采用氨水作为脱硫剂，将烟气经两级充分脱硫后生成的亚硫酸铵进行塔外两级氧化，使亚硫酸铵充分反应生成硫酸铵，且将生成的硫酸铵溶液与高温烟气接触换热，使烟气降温的同时，将硫酸铵溶液提能浓缩，从而大大节省蒸发干燥制成硫酸铵化肥产品的费用，因此本发明技术方案不仅回收化肥硫酸铵产品的品质高，而且回收成本低廉，同时使净化后的烟气排放达标，且不产生废水等二次污染。



1、一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，其特征在于包括下列步骤：

a)、在氨水配置存储罐（1）内配置氨水，通过供氨泵（2）和管路系统（3）将配好的氨水送入脱硫塔（7）；

b)、将除尘后的高温烟气送入提能浓缩塔（4），与由硫酸铵液罐（18）经溶液泵（19）送来的硫酸铵溶液接触换热，烟气降温后进入脱硫塔（7）进行后续脱硫，硫酸铵溶液中的水份被高温烟气蒸发浓缩至饱和状态后集中至提能浓缩塔（4）下部，由高压硫酸铵泵（6）送入旋液分离器（20）进行液固分离；

c)、烟气从提能浓缩塔（4）进入脱硫塔（7）后，用氨水进行脱硫，生成亚硫酸铵，集中至脱硫塔（7）底部集液池中；脱硫塔（7）底部集液池中的亚硫酸铵溶液经循环泵（9）送至亚硫酸铵储罐（11）中；

d)、亚硫酸铵储罐（11）内的亚硫酸铵溶液经溶液泵（12）送入氧化罐（14）内，鼓风机（13）向氧化罐（14）内鼓入空气，气液顺逆流充分接触进行一级氧化生成硫酸铵；循环泵（15）抽取氧化罐（14）底部的硫酸铵和亚硫酸铵混合液再次喷入氧化罐（14）内，与鼓风机（13）送入的空气再次顺逆流接触，使混合液中的亚硫酸铵与空气中的氧气充分接触反应，生成硫酸铵，再经滤液泵（17）送入硫酸铵液罐（18）；

e)、经过提能浓缩塔（4）浓缩后的硫酸铵溶液，由高压硫酸铵泵（6）送入旋液分离器（20）进行液固分离，分离出的晶体硫酸铵进入离心分离机（21）脱水后，再送入干燥器进行干燥即为成品硫酸铵产品。

2、如权利要求1所述的低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，

其特征在于：所述的步骤c)，具体的工艺过程如下列步骤：

c1)、烟气从提能浓缩塔（4）进入脱硫塔（7）后，先在脱硫塔（7）入口段与雾化氨水接触进行一级脱硫，烟气中的 SO_2 与氨水反应生成的亚硫酸铵与过量氨水的混合液流入脱硫塔底部集液池中；

c2)、一级脱硫后的烟气进入脱硫塔（7）后，循环泵（9）抽取脱硫塔（7）底部集液池中的混合液通过脱硫塔（7）内的喷淋层（10）对脱硫塔内的烟气喷淋进行二级脱硫，混合液中的亚硫酸铵与烟气中的 SO_2 反应，生成亚硫酸氢铵；亚硫酸氢氨流入集液池后与一级脱硫喷入的过量氨水反应，生成亚硫酸铵。

3、如权利要求1所述的低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，其特征在于：所述的步骤e)中，离心分离机脱出的水中含有少量硫酸铵，将该硫酸铵溶液送入硫酸铵液罐（18）中。

一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺

技术领域：

本发明涉及环境保护领域大气污染治理脱硫脱氮工艺技术，尤其涉及一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺。

背景技术：

现有的同类技术及存在的不足如下：

1. 氨-肥法脱硫技术

采用氨水作为脱硫剂，在筛板式脱硫塔内循环液 $\text{PH}<6$ 的酸性条件下大循环量使硫酸铵与亚硫酸铵溶液与烟气中的 SO_2 反应，脱除 SO_2 生成副产物硫酸铵和亚硫酸铵，在脱硫塔下部利用空气曝气的方法将亚硫酸铵氧化成硫酸铵，硫酸铵溶液排出后经过过滤、蒸发、离心、干燥后生产出硫酸铵晶体包装入库，完成脱硫及硫酸铵产品的回收过程。

该方法存在着以下缺陷：

1) 在脱硫塔内溶液为 $\text{PH}<6$ 的酸性条件下运行，对脱硫塔主体设备及管网系统造成严重的腐蚀，即使通过内部防腐措施，也只能是延缓腐蚀，会造成系统的使用寿命大大降低，运行可靠性大大降低；

2) 酸性条件下循环液中含有对 SO_2 有吸收作用的亚硫酸铵的同时，也含有大量的硫酸铵成分，而硫酸铵对 SO_2 没有吸收能力，因此造成大量硫酸铵溶液参与空循环，一方面造成循环泵动力的大量消耗，增加运行的成本；另一方面，由于大量硫酸铵溶液的循环与烟气接触，造成净化脱硫后排放的烟气温度损失严重，排烟温度过低 ($<50^\circ\text{C}$)，含水饱和的低温烟气长期会对烟囱造成严重腐蚀损害，不得不采取在脱硫后的烟气增加 GGH 再加热系统进行升温到 80°C 左

右再进入烟囱，结果造成投资和运行成本的进一步加大；

3) 该技术在酸性条件下运行，脱硫后产物亚硫酸铵氧化成硫酸铵是在脱硫塔内通过曝气实现的，很难达到空气与亚硫酸铵溶液的充分接触氧化，氧化率达到 80-90%很困难，因此造成后级回收的硫酸铵产品中含有大量没有经过氧化的亚硫酸铵成分；硫酸铵产品作为农用化肥或复合肥的原料，具有肥效；而亚硫酸铵产品则没有任何肥效，若用于农田，会出现烧苗，造成事故，后果严重；因此，此方法回收的硫酸铵产品品质较低；

4) 该技术方法对脱硫后产物硫酸铵溶液中水分的去除是采用常规的蒸发干燥的方法，需要消耗大量的蒸气能源，平均每吨水蒸发约需要 2 吨的蒸气，按照现成本价计算约需要 100 元的蒸气费用，对于大型电站锅炉长期运行的成本是一笔庞大的开支，因此此技术提取副产物硫酸铵的运行成本很高。

2. 半干式氨法脱硫技术

该方法采用氨水作为脱硫剂，稀释到所需浓度后喷入脱硫塔与烟气中的 SO_2 反应生成亚硫酸铵溶液，部分溶液循环使用，未循环的亚硫酸铵溶液由于浓度较低（远远低于饱和状态）作为副产物溶液外排，从而完成脱硫过程。

该类方法存在着以下缺陷：

1) 副产物为未饱和的亚硫酸铵溶液，只能抛弃，造成严重浪费和废水排放二次污染；若采用蒸发的方法回收，运行成本难以承受；

2) 部分气态氨极易随烟道溢出，造成废气二次污染。

发明内容：

针对现有技术中氨-肥法脱硫技术回收硫酸铵生产成本过高和回收的硫酸铵产品品质较低的问题以及半干式氨法脱硫技术中对环境造成二次污染的问题，本发明提出了一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，工艺流程设计合理，脱硫效率高，同时还能脱除一部分的氮，回收的硫酸铵品质纯净，不含亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的成分，经济价值可观，实现环保治理的“变废

为宝”，并且本工艺技术在脱硫的同时没有“废气、废水、废渣”等二次污染。

本发明采用如下技术方案来实现：

一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，其中包括下列步骤：

a)、在氨水配置存储罐（1）内配置氨水，通过供氨泵（2）和管路系统（3）将配好的氨水送入脱硫塔（7）；

b)、将除尘后的高温烟气送入提能浓缩塔（4），与由硫酸铵液罐（18）经溶液泵（19）送来的硫酸铵溶液接触换热，烟气降温后进入脱硫塔（7）进行后续脱硫，硫酸铵溶液中的水份被高温烟气蒸发浓缩至饱和状态后集中至提能浓缩塔（4）下部，由高压硫酸铵泵（6）送入旋液分离器（20）进行液固分离；

c)、烟气从提能浓缩塔（4）进入脱硫塔（7）后，用氨水进行脱硫，生成亚硫酸铵，集中至脱硫塔（7）底部集液池中；脱硫塔（7）底部集液池中的亚硫酸铵溶液经循环泵（9）送至亚硫酸铵储罐（11）中；

d)、亚硫酸铵储罐（11）内的亚硫酸铵溶液经溶液泵（12）送入氧化罐（14）内，鼓风机（13）向氧化罐（14）内鼓入空气，气液顺逆流充分接触进行一级氧化生成硫酸铵；循环泵（15）抽取氧化罐（14）底部的硫酸铵和亚硫酸铵混合液再次喷入氧化罐（14）内，与鼓风机（13）送入的空气再次顺逆流接触，使混合液中的亚硫酸铵与空气中的氧气充分接触反应，生成硫酸铵，再经滤液泵（17）送入硫酸铵液罐（18）；

e)、经过提能浓缩塔（4）浓缩后的硫酸铵溶液，由高压硫酸铵泵（6）送入旋液分离器（20）进行液固分离，分离出的晶体硫酸铵进入离心分离机（21）脱水后，再送入干燥器进行干燥即为成品硫酸铵产品。

所述的低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，其中，所述的步骤c)，具体的工艺过程如下列步骤：

c1)、烟气从提能浓缩塔（4）进入脱硫塔（7）后，先在脱硫塔（7）入口

段与雾化氨水接触进行一级脱硫，烟气中的 SO_2 与氨水反应生成的亚硫酸铵与过量氨水的混合液流入脱硫塔底部集液池中；

c2)、一级脱硫后的烟气进入脱硫塔（7）后，循环泵（9）抽取脱硫塔（7）底部集液池中的混合液通过脱硫塔（7）内的喷淋层（10）对脱硫塔内的烟气喷淋进行二级脱硫，混合液中的亚硫酸铵与烟气中的 SO_2 反应，生成亚硫酸氢铵；亚硫酸氢氨流入集液池后与一级脱硫喷入的过量氨水反应，生成亚硫酸铵。

所述的低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺，其中，所述的步骤 e) 中，离心分离机脱出的水中含有少量硫酸铵，将该硫酸铵溶液送入硫酸铵液罐（18）中。

采用本发明将达到如下的积极效果：

本技术工艺脱硫效率高，同时能够脱除部分氮；在废气中 SO_2 达标排放的同时，氨的逃逸可以低于 0.5% 以下，没有任何废水排放，产生的副产物为高纯度的晶体硫酸铵产品，不含有亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的成分，具有可观的经济价值，实现环保治理的“变废为宝”，本工艺技术脱硫的同时没有“废气、废水、废渣”等二次污染；硫酸铵产品回收综合运行成本极低，确保在实现脱硫的同时，硫酸铵回收产生可观的“正效益”，符合国家倡导的循环经济和可持续发展。

附图说明：

图 1 所示为采用本发明低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺的系统及流程示意图。

图中标号：

- | | | |
|-----------|------------|-----------|
| 1—氨水制备系统； | 2—供氨泵； | 3—管路系统； |
| 4—提能浓缩塔； | 5—烟囱； | 6—高压硫酸铵泵； |
| 7—脱硫塔； | 8—氨水； | 9—循环泵； |
| 10—喷淋层； | 11—亚硫酸铵储罐； | 12—溶液泵； |

- | | | |
|---------|-----------|-----------|
| 13—鼓风机; | 14—氧化罐; | 15—循环泵; |
| 16—过滤机; | 17—滤液泵; | 18—硫酸铵液罐; |
| 19—溶液泵; | 20—旋液分离器; | 21—离心分离机; |
| 22—干燥器; | 23—提升机。 | |

具体实施方式:

针对现有技术中的脱硫技术易对环境造成二次污染,或回收硫酸铵化肥成本过高而品质不高的缺点,本发明提出了一种低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺,本技术方案以氨水作为脱硫脱氮吸收剂,下面参照图1给出的本发明湿式氨法脱硫工艺技术的系统及流程示意图,本发明的工艺流程包括下列步骤:

a)、在氨水配置存储罐(1)内配置氨水,通过供氨泵(2)和管路系统(3)将配好的氨水送入脱硫塔(7);

b)、将高温烟气除尘后从下部送入提能浓缩塔(4),由硫酸铵液罐(18)经溶液泵(19)送来的硫酸铵溶液从上部雾化喷入提能浓缩塔(4),硫酸铵溶液与高温烟气接触换热,烟气降温后进入脱硫塔(7)进行后续脱硫,硫酸铵溶液中的水份被高温烟气蒸发浓缩至饱和状态后在提能浓缩塔(4)下部集中,由高压硫酸铵泵(6)送入旋液分离器(20)进行液固分离;

c)、烟气排出提能浓缩塔(4)后,先在脱硫塔(7)入口段与喷入的雾化氨水接触进行一级脱硫,烟气中的 SO_2 与氨水反应生成亚硫酸铵与过量氨水的混合液流入脱硫塔底部集液池中;一级脱硫后的烟气进入脱硫塔(7)后,循环泵(9)抽取脱硫塔(7)底部集液池中的混合液通过脱硫塔(7)内的喷淋层(10)对脱硫塔内烟气中未脱尽的 SO_2 反应,进行二级脱硫;混合液中的亚硫酸铵与烟气中的 SO_2 反应生成的亚硫酸氢氨流入集液池后与一级脱硫喷入的过量氨水反应,生成亚硫酸铵;脱硫塔(7)底部集液池中的亚硫酸铵溶液经循环泵(9)送至亚硫酸铵储罐(11)中;

d)、亚硫酸铵储罐(11)内的亚硫酸铵溶液经溶液泵(12)送入氧化罐(14)内,鼓风机(13)向氧化罐(14)内鼓入空气,顺逆流充分接触进行一级氧化生成硫酸铵;循环泵(15)抽取氧化罐(14)底部的硫酸铵和亚硫酸铵混合液再次喷入氧化罐(14)内,与鼓风机(13)送入的空气再次顺逆流接触,使混合液中的亚硫酸铵与空气中的氧气充分接触反应,生成硫酸铵,硫酸铵溶液经循环泵(15)送入过滤机(16)滤去灰尘杂质,再经滤液泵(17)送入硫酸铵液罐(18);

e)、经过提能浓缩塔系统(4)的硫酸铵溶液,由高压硫酸铵泵(6)送入旋液分离器(20)进行液固分离,分离出的晶体硫酸铵进入离心分离机(21)脱水后,再送入干燥器(22)进行干燥即为成品硫酸铵产品,下面即可包装入库;离心分离机(21)脱出的少量硫酸铵母液,送入硫酸铵液罐(18)中;溶液泵(19)将硫酸铵液罐(18)中的硫酸铵溶液送入提能浓缩塔(4)进行浓缩。

如图1本发明低能耗高品质硫酸铵化肥回收的湿式氨法脱硫工艺的系统及流程示意图所示,本发明湿式氨法脱硫工艺技术所采用的系统包含五部分:

1、供氨装置:

包括用于将液氨、气氨或高浓度氨水配置到所需的浓度后保存备用的氨水配置存储罐(1)、供氨泵(2)及用于将配置好浓度的氨水送入到脱硫塔的管路系统(3)。

2、提能浓缩塔换热浓缩装置:

将高温烟气经过电或布袋除尘器除尘后,再经提能浓缩塔(4)降温进入下一级脱硫装置;氧化后及后级离心机排出的母液硫酸铵溶液经过高压溶液泵(19)打入到提能浓缩塔(4),在提能浓缩塔(4)内雾化后与高温烟气接触换热,烟气降温后进入脱硫塔(7),同时硫酸铵溶液中的大部分水分被烟气蒸发带走,硫酸铵溶液提浓到饱和状态后通过高压硫酸铵泵(6)打入到后级的硫酸铵析出装置。

3、脱硫装置：

脱硫塔（7）为脱硫的主要装置，分为两级 SO_2 吸收：第一在系统烟气入口段，文丘里结构，含有 SO_2 的烟气与雾化喷入的一定浓度的氨水接触进行一级吸收，本级 SO_2 吸收率达到 85% 以上，生成的亚硫酸铵溶液进入到脱硫塔（7）的底部集液池中；第二级 SO_2 的吸收通过脱硫塔（7）的循环泵（9）将塔底部集液池中的亚硫酸铵溶液抽取、通过脱硫塔（7）内喷淋层（10）对烟气喷淋，亚硫酸铵与烟气中未脱尽的 SO_2 再次充分接触吸收，本级 SO_2 的吸收率达到 90% 以上；亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 与 SO_2 吸收反应后生成亚硫酸氢铵溶液 $(\text{NH}_3\text{HSO}_3)$ 呈弱酸性，与第一级文丘里吸收喷入的过量氨水在脱硫塔底部进行中和反应，生成亚硫酸铵溶液，依次循环反复，达到高效脱除 SO_2 的目的，脱硫后生成的亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液打入到脱硫塔配套的亚硫酸铵储罐（11）缓存，经过溶液泵（12）打入到后级的氧化及杂质过滤装置；在脱硫塔（7）中， SO_2 总吸收率达到 95% 以上（实际的总吸收率可根据具体的排放标准对装置和氨水浓度、用量进行调节）；烟气中可能带出的第一级文丘里段喷入的氨水通过脱硫塔的三层喷淋层（10）清洗下来，保证从烟囱（5）排出的净化后的烟气中可能含有的氨成分尽量减少，使之达标。

4、氧化及杂质过滤装置：

为保证回收到高纯度硫酸铵晶体，本发明对亚硫酸液进行塔外二级氧化，氧化空气用量高于理论值的数倍，保证氧化率大于 99% 以上，保证回收的硫酸铵含量在 99% 以上。从根本上解决了其他塔内曝气氧化率低而造成回收的硫酸铵晶体中含有大量亚硫酸铵，造成回收产品不能达标的致命问题。

A 一级预氧化：大气量、小液量，气液接触相当充分，强制混合，顺逆流接触。

B 二级循环氧化：大气量、大液量，强制混合气液接触，相当充分，顺逆流接触，空气在氧化罐内分布均匀。

C 氧化后的硫酸铵溶液含有烟气中未除尽的少量粉尘及其它杂质，经真空过滤机（16），将灰尘杂质滤出，滤液经滤液泵（17）打入硫酸铵液罐（18），由溶液泵（19）打入前级的提能浓缩塔（4）。

5、硫酸铵成品析出装置

经过提能浓缩塔（4）浓缩的硫酸铵已达到饱和状态，通过高压溶液泵（6）打入到旋液分离器（20）（即稠厚器）中进行液固分离，分离出的晶体硫酸铵经过下部的离心分离机（21）脱水，含水率<5%的硫酸铵晶体成品送入到干燥器（22），进一步干燥后水份已经小于 1%，满足硫酸铵 GB535-1995 的要求，用提升机（23）输送到硫酸铵料仓，包装成袋入库，完成副产品的生产回收过程；旋液分离器（20）和离心分离机（21）选出的硫酸铵母液送入到硫酸铵液罐（18），进行循环蒸发提浓，依次循环往复。

整个系统没有废水排放，真空过滤机（16）滤出的少量灰分定期送到灰渣场，净化后的烟气达标排放，没有“三废”等二次污染。

采用本发明的技术方案，将达到如下的技术效果：

1、本技术工艺脱硫效率达到 95%以上，脱氮效率达到 30%以上；在废气 SO_2 达标排放的同时，氨的逃逸可以低于 0.5%以下，没有任何废水排放，产生的副产物为高纯度的晶体硫酸铵产品（满足硫酸铵 GB535-1995），不含有亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的成分，具有可观的经济价值，可以实现环保治理的“变废为宝”，本工艺技术脱硫的同时没有“废气、废水、废渣”等二次污染。

2、本工艺技术硫酸铵产品回收蒸气消耗很低，是氨-肥法的 10%左右（仅在后期干燥部分消耗少量蒸气），电耗降低 40%，综合运行成本极低，确保在实现脱硫的同时，硫酸铵回收产生可观的“正效益”，符合国家倡导的循环经济和可持续发展。

本发明技术工艺在河南省煤气化二期工程（河南省义马气化厂） $2 \times 135\text{t/h}$ 循环流化床锅炉的烟气脱硫及副产品硫酸铵回收系统正在实施，设计指标：系

统脱硫效率达到 90%以上，年回收副产物硫酸铵 16000 吨，产品满足硫酸铵 GB535-1995 的要求，系统没有任何废水产生，氨的逃逸远远低于国家标准，场界没有任何氨的异味。

综上，本技术工艺弥补了现有的脱硫技术易对环境造成二次污染，或回收硫酸铵化肥成本过高而品质不高的不足，提供了一种能耗低而回收的硫酸铵化肥品质高的湿式氨法脱硫工艺技术。

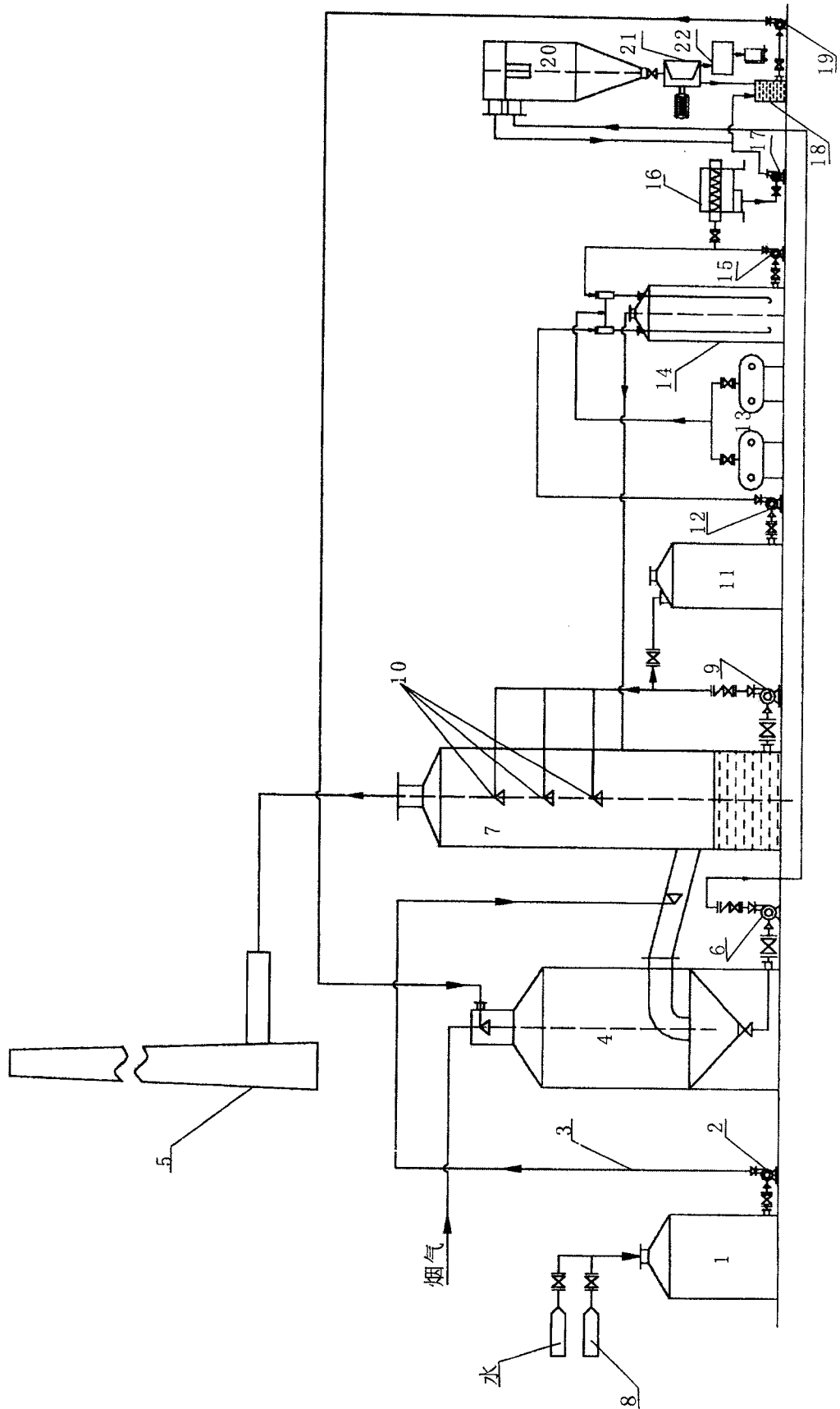


图1