



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103331095 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201310298081. 3

(22) 申请日 2013. 07. 16

(73) 专利权人 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

地址 300192 天津市南开区科研东路 1 号

(72) 发明人 陈颖 关毅鹏 刘铮 郭春刚  
刘国昌 李浩 李晓明 李雪梅  
吕经烈

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 李丽萍

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/60 (2006. 01)

B01D 53/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 2449165 A, 2008. 11. 12, 说明书第 1-5 页.

CN 102698581 A, 2012. 10. 03, 说明书第 .

CN 102698581 A, 2012. 10. 03, 说明书第 1-3 页, 附图 1.

CN 102485320 A, 2012. 06. 06, 说明书第 1-11 页, 附图 1-13.

审查员 王维

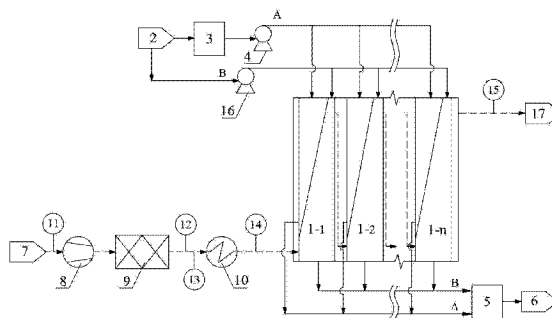
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝装置及其工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝装置,包括有至少一级的疏水性中空纤维膜吸收器;其工艺是:先使烟气中的一氧化氮进行氧化反应生成二氧化氮,烟气和海水基吸收剂分别进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程和管程;烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>透过该膜壁微孔与海水基吸收剂发生快速界面反应,反应产物被及时移走,从而实现烟气的同时脱硫脱硝;脱硫脱硝后的吸收液处理后达标排放。其工艺气液两相非直接接触,流速独立控制、调节范围宽,可避免现行海水脱硫工艺中存在的设备腐蚀严重及重金属污染隐患等问题,灵活应对高浓度污染物烟气的冲击,自动化程度高,操作维护便捷,适于沿海地区锅炉和其它产生废气设备脱硫脱硝工艺的升级改造。



CN 103331095 B

1. 一种膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝装置,包括至少一级的疏水性中空纤维膜吸收器;其特征在于:还包括 PLC 及通过管路依次连接至所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相进口的增压风机(8)、氧化剂喷射装置(9)和超温保护装置(10);

位于所述增压风机(8)的进口处、位于所述氧化剂喷射装置(9)后端管段上及位于所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处均分别设有一烟气组分连续监测装置;

位于超温保护装置(10)前后两端的管段上均分别设有一温度传感器;

所述疏水性中空纤维膜吸收器的液相进口通过第一水泵(4)连接至一混合区(3);

所述疏水性中空纤维膜吸收器的液相出口连接至一处理池(5),所述处理池(5)连接有排出管道;

所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程进口处连接有第二水泵(16),所述第二水泵(16)由所述 PLC 控制,以实现疏水性中空纤维膜吸收器自动在线清洗;

各温度传感器和各烟气组分连续监测装置将监测数据传输至 PLC,所述 PLC 根据获得的监测数据对所述第一水泵(4)、氧化剂喷射装置(9)和超温保护装置(10)进行实时调节控制。

2. 一种膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺,其特征在于:利用如权利要求 1 所述膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝装置,其工艺如下:

烟气(7)通过增压风机(8)进入氧化剂喷射装置(9),所述氧化剂喷射装置(9)中采用双氧水或臭氧作为氧化剂,并以空气作为雾化介质,从而将氧化剂均匀地喷射到烟气中,使烟气中的一氧化氮与双氧水或一氧化氮与臭氧发生化学反应,生成二氧化氮气体;所述 PLC 结合设置在所述增压风机(8)进口处的烟气组分连续监测装置(11)、连接在所述氧化剂喷射装置(9)后端管段上的烟气组分连续监测装置(12)的监测数值对所述氧化剂喷射装置(9)氧化剂的喷射量进行实时调节控制;

氧化后的烟气进入超温保护装置(10),通过超温保护装置(10)中的喷淋流体介质使烟气降温,然后再进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程;所述 PLC 结合设置在所述超温保护装置(10)前后两端管段上的温度监测点(13、14)的监测数值对所述超温保护装置(10)中喷淋流体介质的流量进行实时调节控制;

预处理后的海水(2)通过混合区(3)进行配制成为海水基吸收剂,经第一水泵(4)将海水基吸收剂泵入所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程,所述 PLC 结合与所述氧化剂喷射装置(9)相连的烟气组分连续监测装置(12)及设置在所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处的烟气组分连续监测装置(15)的监测数值,对所述海水基吸收剂的流量进行实时调节控制;

气液两相在所述疏水性中空纤维膜吸收器的膜壁微孔处形成反应界面,烟气(7)中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  透过该膜壁微孔与所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中的海水基吸收剂反应,反应生成含有硫酸盐或/和亚硫酸盐及硝酸盐或/和亚硝酸盐的混合溶液排入处理池(5),实现烟气的同时脱硫脱硝,脱硫脱硝后的烟气(17)从所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口排放,排入处理池(5)的混合溶液经过水质恢复处理后达标排放;

预处理后的海水(2)经第二水泵(16)进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程用以清洗所述疏水性中空纤维膜吸收器的中空纤维膜的外壁。

3. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺,其中,所述 PLC 对所述氧化剂

喷射装置 (9) 氧化剂的喷射量进行实时调节控制步骤如下：

根据增压风机 (8) 进口处的烟气组分连续监测装置 (11) 显示出的烟气来源中 NO 的数值, 设定所述氧化剂喷射装置 (9) 氧化剂喷射量初值, 根据位于所述氧化剂喷射装置 (9) 后端管段上的烟气组分连续监测装置 (12) 显示出的经过氧化后的烟气中 NO 的含量是否趋零进一步动态调整所述氧化剂喷射装置 (9) 氧化剂喷射量。

4. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺, 其中, 所述 PLC 对所述超温保护装置 (10) 中喷淋流体介质的流量进行实时调节控制步骤如下：

若监测到的位于所述超温保护装置 (10) 前端管段上的温度监测点 (13) 的温度高于  $150^{\circ}\text{C}$  时, 启动降温模式, 调节超温保护装置 (10) 中喷淋流体介质的流量, 同时, 根据监测到的位于超温保护装置 (10) 后端管段上的温度监测点 (14) 的温度, 进一步微调超温保护装置 (10) 中喷淋流体介质的流量, 使得氧化降温后的烟气的温度趋于  $150^{\circ}\text{C}$ ；

若监测到的位于所述超温保护装置 (10) 前端管段上的温度监测点 (13) 的温度等于或小于  $150^{\circ}\text{C}$  时, 关闭降温模式。

5. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺, 其特征在于, 所述 PLC 对所述海水基吸收剂的流量进行实时调节控制步骤如下：

根据位于所述氧化剂喷射装置 (9) 后端管段上的烟气组分连续监测装置 (12) 显示出的经过氧化后的烟气中二氧化硫和二氧化氮含量的数值, 设定经第一水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中海水基吸收剂的流量; 根据设置在所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处的烟气组分连续监测装置 (15) 测得的二氧化硫和二氧化氮残余量数值, 反复微调确定经第一水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中海水基吸收剂的流量, 直至二氧化硫和二氧化氮残余量数值趋于排放限值, 以满足烟气排放标准。

6. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺, 其特征在于, 在一个工艺过程中, 同时脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ , 所述海水基吸收剂流经所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程, 烟气流经所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程流动, 气液两相分布均匀, 气液两相分别在各自独立的空间内不直接接触。

7. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺, 其特征在于, 所述疏水性中空纤维膜吸收器选用管式膜吸收器、箱式气液接触膜吸收器和罐式气液接触膜吸收器中的一种。

8. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺, 其特征在于, 所述疏水性中空纤维膜为多孔膜, 其多孔膜平均直径范围为  $100\ \mu\text{m} \sim 4000\ \mu\text{m}$ , 壁厚为  $10\ \mu\text{m} \sim 1500\ \mu\text{m}$ , 孔隙率为  $30\% \sim 95\%$ , 其膜壁微孔的最大孔径范围为  $0.01\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 2 膜吸收法烟气同时脱硫脱硝工艺, 其特征在于, 所述海水为: 原海水、海水直流冷却排放的海水、海水循环冷却排放的海水、海水淡化处理排放的浓海水中的一种; 其中, 所述海水的电导率为  $30000\ \mu\text{S}/\text{cm} \sim 80000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ;

所述海水基吸收剂由海水和添加剂组成; 所述添加剂为  $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  其中一种或几种组合; 所述添加剂浓度为  $0\text{mol}/\text{L} \sim 0.004\text{mol}/\text{L}$ 。

10. 根据权利要求 2 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺, 其特征在于, 所述烟气是经过除尘后的燃煤烟气或含  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的工业废气; 烟气中  $\text{SO}_2$  的浓度为  $50\text{mg}/\text{m}^3 \sim 5000\text{mg}/\text{m}^3$ , 烟气中  $\text{NO}_x$  的浓度  $50\text{mg}/\text{m}^3 \sim 3000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝装置及其工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于大气污染控制技术与膜科学技术应用的交叉领域,具体涉及一种采用膜吸收技术,以海水基吸收剂,在一个过程同时脱除烟气中二氧化硫及氮氧化合物的工艺。

### 背景技术

[0002] 大气中的二氧化硫与氮氧化物主要来自于工业废气、煤和石油等化石燃料的燃烧。在我国目前乃至未来相当长的时期内,仍需通过燃煤提供热源和电力资源。

[0003] 目前,工业化  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  联合脱除工艺多数为先采用石灰石—石膏法烟气脱硫系统脱硫,再采用选择性催化还原脱硝技术(SCR)脱硝,脱硫脱硝率分别在 90% 和 80% 以上。然而,催化剂中毒、表面结垢导致脱硝率降低及换热器堵塞腐蚀是该工艺存在的主要问题。此外,与可在一个工艺过程实现烟气  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  同时脱除的同时脱硫脱硝技术相比, $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  联合脱除工艺还存在设备复杂,占地面积大,基建投资多,运行管理不便等不足。

[0004] 同时脱硫脱硝技术被国际上公认为是最具发展前途的新一代烟气治理技术,与固相吸收再生、气/固催化、高能电子活化氧化、碱性喷雾干燥等同时脱硫脱硝方法相比,氧化吸收湿式脱除技术因具有烟气浓度处理范围宽,对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  及有毒重金属脱除率高,可常温操作等优点,成为烟气同时脱硫脱硝技术领域的研究热点之一。

[0005] 公开号 CN101143299A,其公开日为 2008 年 3 月 19 日的中国发明专利申请中公开了《海水脱硫系统》,其海水和烟气在吸收塔中完全混合接触,利用海水的碱度脱出烟气中的二氧化硫,从而完成净化。然而,该系统工艺存在烟气中悬浮物以及重金属进入海水,污染海水的隐患。

[0006] 公开号为 CN1843574A,其公开日为 2006 年 10 月 11 日的中国发明专利申请中公开了《一种液相烟气脱硫脱硝净化方法及装置》,是利用吸收剂在喷射鼓泡反应器中吸收烟气中二氧化硫和氮氧化物,从而完成净化工艺。所述吸收剂为 0.001MOL/L ~ 0.100MOL/L 的亚氯酸钠  $\text{NaClO}_2$  溶液和 0.001MOL/L ~ 0.008MOL/L 的添加剂,所述吸收剂的 PH 值为 3 ~ 11,所述添加剂为次氯酸钙  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、碳酸氢钠  $\text{NaHCO}_3$ 、双氧水  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、磷酸氢二钠  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  或氢氧化钙  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中的一种或其组合,脱硫率在 99% 以上,脱硝率在 90% 以上。然而,由于所采用的装置为气体吸收设备(如填料塔、液柱塔和喷淋塔等),仍然无法摆脱湿法烟气脱硫的共性问题:气液两相完全混合接触,调节范围有限,难以抵御高浓度  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的冲击;烟气吸收过程气液两相直接接触,排放的烟气中含有大量水蒸气,设备腐蚀问题严重。

### 发明内容

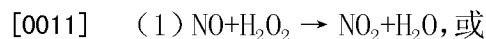
[0007] 针对上述现有技术,本发明提供一种膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺。其中以海水基吸收剂,应用膜吸收技术,以疏水性中空纤维膜吸收器组成膜吸收装置,在一个工艺过程实现烟气同时脱硫脱硝。本发明工艺气液两相非直接接触,两相独立操作、调节范围宽,烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  与海水基吸收剂在膜表面形成不可逆反应层,反应产物被吸收液及时带走,传质速率快,脱硫脱硝效率高,环境友好,无二次污染,而且排放的烟气中水蒸气含量

低,大大减轻因气液直接接触而导致的设备腐蚀。

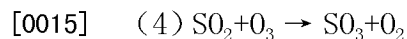
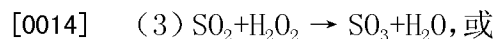
[0008] 为实现上述目的,本发明膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝装置,包括至少一级的疏水性中空纤维膜吸收器;还包括 PLC 及通过管路依次连接至所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相进口的增压风机、氧化剂喷射装置和超温保护装置;位于所述增压风机的进口处、位于所述氧化剂喷射装置后端管段上及位于所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处均分别设有一烟气组分连续监测装置;位于超温保护装置前后两端的管段上均分别设有一温度传感器;所述疏水性中空纤维膜吸收器的液相进口通过第一水泵连接至一混合区;所述疏水性中空纤维膜吸收器的液相出口连接至一处理池,所述处理池连接有排出管道;所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程进口处连接有第二水泵,所述第二水泵由所述 PLC 控制,以实现疏水性中空纤维膜吸收器自动在线清洗;各温度传感器和各烟气组分连续监测装置将监测数据传输至 PLC,所述 PLC 根据获得的监测数据对所述第一水泵、氧化剂喷射装置和超温保护装置进行实时调节控制。

[0009] 本发明膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺,步骤如下:

[0010] 烟气通过增压风机进入氧化剂喷射装置,所述氧化剂喷射装置中采用双氧水或臭氧作为氧化剂,并以空气作为雾化介质,从而将氧化剂均匀地喷射到烟气中,使烟气中的一氧化氮与双氧水或一氧化氮与臭氧发生化学反应,生成二氧化氮气体;所述 PLC 结合设置在所述增压风机进口处的烟气组分连续监测装置、连接在所述氧化剂喷射装置后端管段上的烟气组分连续监测装置的监测数值对所述氧化剂喷射装置氧化剂的喷射量进行实时调节控制;该过程化学反应的方程式如下:



[0013] 该过程将烟气中绝大部分的一氧化氮 NO 氧化成为二氧化氮  $\text{NO}_2$ 。但同时也会将部分二氧化硫  $\text{SO}_2$  氧化成为三氧化硫  $\text{SO}_3$ 。其化学反应的方程式如下:



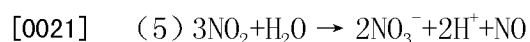
[0016] 氧化后的烟气进入超温保护装置,通过超温保护装置中的喷淋流体介质使烟气降温,然后再进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程;

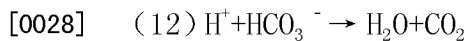
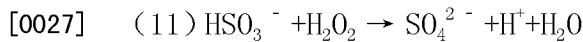
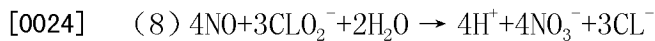
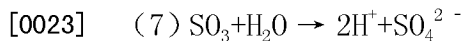
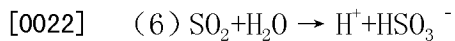
[0017] 所述 PLC 结合设置在所述超温保护装置前后两端管段上的温度监测点的监测数值对所述超温保护装置中喷淋流体介质的流量进行实时调节控制;

[0018] 预处理后的海水通过混合区进行配制成为海水基吸收剂,经第一水泵将海水基吸收剂泵入所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程;

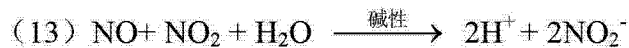
[0019] 所述 PLC 结合与所述氧化剂喷射装置相连的烟气组分连续监测装置及设置在所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处的烟气组分连续监测装置的监测数值,对所述海水基吸收剂的流量进行实时调节控制;

[0020] 气液两相在所述疏水性中空纤维膜吸收器的膜壁微孔处形成反应界面,烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  透过该膜壁微孔与所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中的海水基吸收剂反应,反应生成含有硫酸盐或 / 和亚硫酸盐及硝酸盐或 / 和亚硝酸盐的混合溶液排入处理池,实现烟气的同时脱硫脱硝,该过程化学反应的方程式如下:





[0029]



[0030] 脱硫脱硝后的烟气从所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口排放,排入处理池的混合溶液经过水质恢复处理后达标排放;

[0031] 预处理后的海水经第二水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程用以清洗所述疏水性中空纤维膜吸收器的中空纤维膜的外壁。

[0032] 进一步讲,所述 PLC 对所述氧化剂喷射装置氧化剂的喷射量进行实时调节控制步骤如下:

[0033] 根据增压风机进口处的烟气组分连续监测装置测得的一氧化氮含量数值大小,并显示出的烟气来源中 NO 的数值,对应调节氧化剂的喷入量的多少,设定所述氧化剂喷射装置氧化剂喷射量初值,根据位于所述氧化剂喷射装置后端管段上的烟气组分连续监测装置测得的一氧化氮残余量数值,微调确定氧化剂的喷入量,看烟气组分连续监测装置所显示出的经过氧化后的烟气中 NO 的含量是否趋零,进一步动态调整所述氧化剂喷射装置氧化剂喷射量,使得烟气组分连续监测装置测得的一氧化氮残余量数值变化趋于零,从而保证烟气中的一氧化氮全部转化生成二氧化氮,进而为提高整个工艺的脱硫脱硝效率打下基础。另一方面,精确控制氧化剂的喷入量,能够有效防止多余氧化剂对所述疏水性中空纤维膜吸收器中疏水性中空纤维膜的破坏,同时也避免氧化剂的浪费。

[0034] 进一步讲,所述 PLC 对所述超温保护装置中喷淋流体介质的流量进行实时调节控制步骤如下:

[0035] 若监测到的位于所述超温保护装置前端管段上的温度监测点的温度高于 150℃ 时,启动降温模式,调节超温保护装置中喷淋流体介质的流量,同时,根据监测到的位于超温保护装置后端管段上的温度监测点的温度,进一步微调超温保护装置中喷淋流体介质的流量,使得氧化降温后的烟气的温度趋于 150℃;若监测到的位于所述超温保护装置前端管段上的温度监测点的温度等于或小于 150℃ 时,关闭降温模式,氧化后的烟气不经降温直接进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程。

[0036] 进一步讲,所述 PLC 对所述海水基吸收剂的流量进行实时调节控制步骤如下:

[0037] 根据位于所述氧化剂喷射装置后端管段上的烟气组分连续监测装置显示出的经过氧化后的烟气中二氧化硫和二氧化氮含量的数值,设定经第一水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中海水基吸收剂的流量;根据设置在所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处的烟气组分连续监测装置测得的二氧化硫和二氧化氮残余量数值,反复微调确定经第一水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中海水基吸收剂的流量,直至二氧化硫和二氧化氮残余量数值趋于排放限值,试验结果表明,通过独立调节海水基吸收剂,可以

抵御高浓度  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的冲击,使烟气的脱硫效率在 95% 以上,脱硝效率在 90% 以上,同时满足烟气排放标准。

[0038] 与联合脱硫脱硝工艺方法及传统吸收塔式气体吸收设备相比,本发明的有益效果是:

[0039] (1) 本发明可在一个过程实现烟气二氧化硫和氮氧化合物的同时脱除,无催化剂中毒现象,气液两相独立操作、调节范围宽,可有效抵御高浓度  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的冲击,脱硫脱硝效率高,运行稳定。

[0040] (2) 本发明采用膜吸收技术,烟气与吸收剂不直接接触,不仅可以阻止烟气中悬浮物以及重金属进入海水基吸收剂,避免海水污染,同时还可防止烟气携带大量水蒸气,减轻烟气排放系统尾部设备的腐蚀,实现烟气低温排放。

[0041] (3) 本发明采用海水基吸收剂,有利于推广沿海电厂海水烟气治理技术,将大气污染治理与海水资源利用有机结合,既可节约大量淡水,又可减少有害气体排放,环境友好。

[0042] (4) 本发明采用疏水性中空纤维膜吸收器可以模块化集成放大,易于与大、中、小型锅炉和其它产生废气的设备匹配,适用范围广。

[0043] 综上所述,本发明工艺简单,操作维护简便,脱硫脱硝效率高,运行稳定,适用范围广等特点。

#### 附图说明

[0044] 附图是膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细地描述。

[0046] 如附图所示,本发明膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺所需的装置包括:至少一级的疏水性中空纤维膜吸收器;还包括 PLC 及通过管路依次连接至所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相进口的增压风机 8、氧化剂喷射装置 9 和超温保护装置 10。位于所述增压风机 8 的进口处设有烟气组分连续监测装置 11,位于所述氧化剂喷射装置 9 后端管段上设有烟气组分连续监测装置 12,位于所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处后设有一烟气组分连续监测装置 15。位于超温保护装置 10 前后两端的管段上均分别设有一温度传感器作为温度监测点 13 和另一温度监测点 14。所述疏水性中空纤维膜吸收器的液相进口通过第一水泵 4 连接至一混合区 3;所述疏水性中空纤维膜吸收器的液相出口连接至一处理池 5,所述处理池 5 连接有排出管道;所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程进口处连接有第二水泵 16,所述第二水泵 16 由所述 PLC 控制,以实现疏水性中空纤维膜吸收器自动在线清洗。

[0047] 各温度传感器即两个温度监测点 13 和 14 和各烟气组分连续监测装置 11、12 和 15 将监测数据传输至 PLC,所述 PLC 根据获得的监测数据对所述第一水泵 4、氧化剂喷射装置 9 和超温保护装置 10 进行实时调节控制。

[0048] 本发明膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺如下:

[0049] 烟气 7 通过增压风机 8 进入氧化剂喷射装置 9,所述氧化剂喷射装置 9 中采用双氧水或臭氧作为氧化剂,并以空气作为雾化介质,从而将氧化剂均匀地喷射到烟气中,使烟气

中的一氧化氮与双氧水或一氧化氮与臭氧发生化学反应,生成二氧化氮气体;所述 PLC 结合设置在所述增压风机 8 进口处的烟气组分连续监测装置 11、连接在所述氧化剂喷射装置 9 后端管段上的烟气组分连续监测装置 12 的监测数值对所述氧化剂喷射装置 9 氧化剂的喷射量进行实时调节控制;

[0050] 氧化后的烟气进入超温保护装置 10,通过超温保护装置 10 中的喷淋流体介质使烟气降温,然后再通过支路进入多级疏水性中空纤维膜吸收器的壳程 1-1、1-2、……、1-n;所述 PLC 结合设置在所述超温保护装置 10 前后两端管段上的温度监测点 13、14 的监测数值对所述超温保护装置 10 中喷淋流体介质的流量进行实时调节控制;

[0051] 预处理后的海水 2 通过混合区 3 进行配制成为海水基吸收剂,经第一水泵 4 将海水基吸收剂泵入所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程,所述 PLC 结合与所述氧化剂喷射装置 9 相连的烟气组分连续监测装置 12 及设置在所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口处的烟气组分连续监测装置 15 的监测数值,对所述海水基吸收剂的流量进行实时调节控制;

[0052] 气液两相在所述疏水性中空纤维膜吸收器的膜壁微孔处形成反应界面,烟气 7 中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  透过该膜壁微孔与所述疏水性中空纤维膜吸收器管程中的海水基吸收剂反应,反应生成含有硫酸盐或 / 和亚硫酸盐及硝酸盐或 / 和亚硝酸盐的混合溶液排入处理池 5,实现烟气的同时脱硫脱硝,脱硫脱硝后的烟气 17 从所述疏水性中空纤维膜吸收器的气相出口排放,排入处理池 5 的混合溶液进行水质恢复处理,处理后的吸收液 6 达标排放;

[0053] 预处理后的海水 2 经第二水泵 16 进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程用以清洗所述疏水性中空纤维膜吸收器的中空纤维膜的外壁。

[0054] 在一个工艺循环过程中,同时脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ ,所述海水基吸收剂流经所述疏水性中空纤维膜吸收器管程,即流经中空纤维膜中孔内;烟气流经在所述疏水性中空纤维膜吸收器壳程,即在中空纤维膜外壁流动,气液两相分布均匀,气液两相分别在各自独立的空间内不直接接触。

[0055] 本发明工艺中所述疏水性中空纤维膜吸收器,可以选用管式膜吸收器、箱式气液接触膜吸收器或罐式气液接触膜吸收器,已有成熟产品及工艺,在此不作赘述。

[0056] 本发明工艺中所述疏水性中空纤维膜吸收器的膜材料选自聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚芳醚砜、聚醚酮、聚芳醚酮、聚醚砜酮、聚芳醚砜酮、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、硅橡胶中的一种,或其中两种以上聚合物共混或覆合的膜材料。优选聚乙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚苯硫醚等耐温耐腐蚀性材料。所述疏水性中空纤维膜,其多孔膜平均直径范围为  $100\ \mu\text{m} \sim 4000\ \mu\text{m}$ ,壁厚为  $10\ \mu\text{m} \sim 1500\ \mu\text{m}$ ,孔隙率为 30% ~ 95%,其膜壁微孔的最大孔径范围为  $0.01\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ 。优选其多孔膜平均直径范围为  $100\ \mu\text{m} \sim 3000\ \mu\text{m}$ ,壁厚为  $20\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ ,孔隙率为 30% ~ 80%,其膜壁微孔的最大孔径范围为  $0.01\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 。所述多孔膜不仅提供巨大的有效气液接触面积,而且可以在气液两相独立操作的情况下,使烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  与吸收剂快速反应,并被及时带走,在膜表面形成不可逆反应层,气液传质速率快,脱硫脱硝效率高,并可以大大减轻因气液直接接触而导致的设备腐蚀。

[0057] 本发明工艺中,所述海水基吸收剂由海水和添加剂组成;所述添加剂为  $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  其中一种或几种组合;所述添加剂浓度为  $0\text{mol/L} \sim 0.004\text{mol/L}$



L。

[0058] 其中：所述海水可选用原海水、海水直流冷却排放的海水、海水循环冷却排放的海水、海水淡化处理排放的浓海水中的的一种；所述海水的电导率范围为  $30000 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 80000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ；其预处理过程是在自然沉降基础上加入非氧化性杀生剂进行杀生处理，经过粗过滤去除  $50 \mu\text{m}$  以上的悬浮物。如：当所述添加剂的浓度为  $0\text{mol}/\text{L}$ ，即海水基吸收剂可以是不添加任何化学添加剂的海水；当所述海水中添加剂为浓度小于  $0.004\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  其中一种或几种具有氧化性化学物质的组合时，可有助于对烟气中氮氧化物和和硫氧化物的氧化吸收。

[0059] 本发明工艺中，膜吸收器排出的脱硫脱硝后的吸收液和清洗海水呈酸性，所述水质恢复处理过程，可根据 pH 值大小适量混入新鲜海水或加入碱液中和，和 / 或进行曝气处理，经过恢复后的海水  $\text{pH} \geq 6.5$  排入大海。

[0060] 本发明工艺中，所述烟气包括：经过除尘后的燃煤烟气或是含  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的工业废气，烟气中的  $\text{SO}_2$  浓度范围为  $50\text{mg}/\text{m}^3 \sim 5000\text{mg}/\text{m}^3$ ，烟气中  $\text{NO}_x$  的浓度范围  $50\text{mg}/\text{m}^3 \sim 3000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0061] 本发明工艺中，各温度传感器和各烟气组分连续监测装置将监测数据传输至 PLC，所述 PLC 根据获得的监测数据对所述第一水泵 4、氧化剂喷射装置 9 和超温保护装置 10 进行实时调节控制。即：所述烟气 7 通过增压风机 8 进入氧化剂喷射装置 9，采用双氧水或臭氧作为氧化剂，以空气作为雾化介质，将其均匀喷射到烟气中，使烟气中的一氧化氮与双氧水或臭氧发生化学反应，生成二氧化氮气体，这个过程是通过 PLC 控制实现的：所述氧化剂双氧水或臭氧的喷射量通过 PLC 控制系统结合烟气组分连续监测装置 11 和烟气组分连续监测装置 12 的监测数值，进行实时调节控制。根据烟气组分连续监测装置 11 测得的一氧化氮含量数值大小，对应调节氧化剂的喷入量的多少；根据烟气组分连续监测装置 12 测得的一氧化氮残余量数值，微调确定氧化剂的喷入量，使得烟气组分连续监测装置 12 测得的一氧化氮残余量数值变化趋于零，从而保证烟气中的一氧化氮全部转化生成二氧化氮，进而为提高整个工艺的脱硫脱硝效率打下基础。另一方面，精确控制氧化剂的喷入量，能够有效防止多余氧化剂对所述疏水性中空纤维膜吸收器中疏水性中空纤维膜的破坏，同时也避免氧化剂的浪费。

[0062] 所述氧化后的烟气进入超温保护装置 10，其超温保护过程是通过喷淋流体介质使超温的烟气降温，其超温保护程序是通过 PLC 控制实现的：所述超温保护装置 10 中喷淋流体介质的流量通过 PLC 控制系统结合温度监测点 13 和另一温度监测点 14 的监测数值，进行实时调节控制。所述烟气是经过除尘后的燃煤烟气或含  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的工业废气，温度一般低于  $150^\circ\text{C}$ 。所述疏水性中空纤维膜吸收器温度最高稳定运行耐受温度为  $150^\circ\text{C}$ 。当氧化后的烟气温度高于  $150^\circ\text{C}$  时，PLC 控制系统启动降温模式，以保护疏水性中空纤维膜吸收器：根据温度监测点 13 测得烟气温度数值的高低，对应调节流体介质的流量，根据温度监测点 14 测得的降温后烟气温度数值的高低，微调确定流体介质的流量，使得降温后烟气的温度趋于  $150^\circ\text{C}$ ；当氧化后的烟气温度不高于  $150^\circ\text{C}$  时，PLC 控制系统不启动降温模式，氧化后的烟气不经降温直接进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程。

[0063] 所述预处理后的海水 2 通过混合区 3 进行配制成为海水基吸收剂，经第一水泵 4 进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程，其海水基吸收剂的流量是通过 PLC 控制实现

的；所述海水基吸收剂的流量是通过 PLC 控制系统结合烟气组分连续监测装置 12 和烟气组分连续监测装置 15 的监测数值，进行实时调节控制。根据烟气组分连续监测装置 12 显示的烟气中二氧化硫和二氧化氮含量的监测数值大小，对应调节控制海水基吸收剂经第一水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程的流量的大小。根据烟气组分连续监测装置 15 测得的二氧化硫和二氧化氮残余量数值，微调确定海水基吸收剂经第一水泵进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的管程的流量，使得烟气组分连续监测装置 15 测得的二氧化硫和二氧化氮残余量数值变化趋于排放限值。

[0064] 本发明工艺中，所述疏水性中空纤维膜吸收器采用自动在线清洗操作工艺通过 PLC 控制实现，以控制和减少膜污染。在线反洗操作采用液相定时正反向交替进出操作控制模式，防止淤泥和生物附着污堵膜吸收器进水端面。所述在线清洗操作工艺采用壳程中疏水性中空纤维膜组之间安装有喷淋管，预处理后的海水 2 经第二水泵 16 进入所述疏水性中空纤维膜吸收器的壳程中喷淋装置喷出清洗中空纤维膜的外壁。可定时清洗膜纤维表面沉积的烟尘，在整个装置的下端设有排污口，以使清洗用水排入处理池。

[0065] 以下通过实施例讲述本发明的详细过程，提供实施例是为了理解的方便，绝不是限制本发明。

[0066] 实施例 1：

[0067] 采用如附图所示的膜吸收法海水烟气同时脱硫脱硝工艺，其装置的脱硫脱硝核心部分由 3 级箱式疏水性中空纤维膜吸收器 1-1、1-2 和 1-3 水平串联装配而成，每级膜吸收器中空纤维膜填充面积  $500\text{m}^2$ ，膜填充密度约 9%；采用预处理后的原海水 2 作为海水基吸收剂，pH 值 8.2，温度为常温；采用实际燃煤烟气，其  $\text{SO}_2$  浓度为  $1500\text{mg}/\text{Nm}^3$ ， $\text{NO}_x$  浓度  $350\text{mg}/\text{m}^3$ ，烟尘浓度  $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，温度  $110^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ，烟气处理量为  $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ 。烟气组分连续监测装置选用型号为 SWG300<sup>-1</sup> 烟气在线监测系统。采用过氧化氢为氧化剂，烟气 7 经增压风机 8 依次水平流经氧化剂喷射装置 9、超温保护装置 10，进入 3 级膜吸收器壳程，并垂直纤维轴方向流过中空纤维膜外壁，吸收剂海水采用并联方式流经 3 级膜吸收器，海水流经中空纤维膜壳程（中孔）。稳定运行后，氧化剂喷射装置 9 中喷入双氧水量与烟气中的一氧化氮量的摩尔比为 1.1，超温保护装置 10 无开启，海水基吸收剂流量为  $10\text{m}^3/\text{h}$ ，液相压力 0.01MPa，烟气在膜吸收器中压力 0.1kPa，脱硫脱硝后的烟气  $17\text{SO}_2$  浓度为  $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ ， $\text{NO}_x$  浓度为  $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。脱硫脱硝后海水 pH 值 3.3。预处理后的原海水 2 分 A、B 两路进入膜吸收器，A 路海水进入管程进行脱硫，B 路海水进入安装在膜吸收器壳程之间的喷淋管，PLC 采用 A 路海水基吸收剂正向 / 反冲洗运行模式交替运行，通过 B 路海水喷淋装置定期向膜外表面喷出海水清洗的工艺，以控制和减少膜污染。脱硫脱硝后吸收液和清洗海水集中排入处理池，经混入新鲜海水并曝气水质恢复处理，水质达标后排放。

[0068] 实施例 2：

[0069] 采用与实施例 1 相同膜吸收处理装置和烟气氧化剂，烟气条件为  $\text{SO}_2$  浓度为  $1500\text{mg}/\text{Nm}^3$ ， $\text{NO}_x$  浓度  $650\text{mg}/\text{m}^3$ ，烟尘浓度  $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，温度  $110^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ，烟气处理量为  $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ 。并采用海水基  $\text{NaClO}_2$  溶液作为吸收剂，其中添加剂  $\text{NaClO}_2$  浓度为  $0.0004\text{mol}/\text{L}$ ，pH 值 9.0，温度为常温；稳定运行后，氧化剂喷射装置 9 中喷入双氧水量与烟气中的一氧化氮量的摩尔比为 1.1，海水基吸收剂流量为  $10\text{m}^3/\text{h}$ ，脱硫脱硝后的烟气  $17\text{SO}_2$  浓度为  $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ ， $\text{NO}_x$  浓度为  $100\text{mg}/\text{m}^3$ ，脱硫脱硝海水的后处理与实施例 1 相同。实施例 3：

[0070] 采用与实施例 1 相同的烟气条件、烟气氧化剂和膜吸收处理装置,所采用海水基吸收剂由原海水和  $\text{NaClO}_2$  和  $\text{HCl}$  两种添加剂组成,其中  $\text{NaClO}_2$  浓度为  $0.0004\text{mol/L}$ ,  $\text{HCl}$  浓度为  $0.0001\text{mol/L}$ , pH 值 6.0, 温度为常温;稳定运行后,氧化剂喷射装置 9 中喷入双氧水量与烟气中的一氧化氮量的摩尔比为 1.1,海水基吸收剂流量为  $8\text{m}^3/\text{h}$ ,脱硫脱硝后的烟气  $\text{SO}_2$  浓度为  $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,  $\text{NO}_x$  浓度为  $100\text{mg}/\text{m}^3$ ,脱硫脱硝后吸收液和清洗海水集中排入处理池,经混入新鲜海水并掺入废碱中和,经曝气水质恢复处理,水质达标后排放。

[0071] 尽管上面结合图对本发明进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨的情况下,还可以作出很多变形,这些均属于本发明的保护之内。

