

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102485324 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201110106205. 4

审查员 申强

(22) 申请日 2011. 04. 15

(73) 专利权人 安徽理工大学

地址 232001 安徽省淮南市舜耕中路 168 号

(72) 发明人 陶俊 徐继红

(51) Int. Cl.

B01D 53/78(2006. 01)

B01D 53/50(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1358109 A, 2002. 07. 10,

CN 101422688 A, 2009. 05. 06,

CN 1194176 A, 1998. 09. 30,

CN 1923339 A, 2007. 03. 07,

EP 0295908 A2, 1988. 12. 21,

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

硫酸 - 石灰石法烟气脱硫的方法

(57) 摘要

一种硫酸 - 石灰石法烟气脱硫的方法, 更具
体地说, 是一种以石灰石为原料, 硫酸铵为过程吸
收剂的湿式脱硫方法。包括以下步骤: 以重量百
分比为 5 ~ 40% 的硫酸铵为过程吸收剂, 以石灰
石 (碳酸钙) 为吸收剂, 烟气在吸收塔中部进入与
吸收液逆流接触传质, 从塔顶离开, 塔底部分浆液
在吸收塔中循环, 部分浆液送脱硫渣脱水, 脱硫渣
脱水工艺水回吸收系统。本发明的有益效果是:
脱硫吸收塔脱硫速度加快, 相同的塔可处理更多
的烟气; 吸收塔操作弹性大, 操作稳定, 操作能耗
低; 脱硫的同时达到部分脱硝; 脱硫渣后处理工
序保留更大的综合利用空间, 包括设煅烧工序回
收二氧化硫。

1. 一种硫铵 - 石灰石法烟气脱硫的方法, 其特征是 : 以吸收液相为基准的重量百分比为 5 ~ 40% 的硫酸铵为过程吸收剂, 参与吸收反应过程, 但最终回到硫酸铵状态 ; 以石灰石为吸收剂, 石灰石没有直接与二氧化硫反应, 但整个反应中, 消耗石灰石与吸收二氧化硫, 生成亚硫酸钙排出系统 ; 烟气在吸收塔中部进入与吸收液逆流接触传质, 从塔顶离开, 塔底大部分浆液在吸收塔中循环, 少部分浆液送石膏脱水, 石膏脱水工艺水回吸收系统。

2. 根据权利要求 1 所述的硫铵 - 石灰石法烟气脱硫的方法, 其特征在于 : 硫酸铵液作为过程吸收剂, 起到缓冲液的作用, 系统的 pH 值相对稳定, 系统具有较大的操作弹性 ; 硫酸铵液作为过程吸收剂, 起到助溶石灰石的作用, 使石灰石反应更完全。

3. 根据权利要求 1 所述的硫铵 - 石灰石法烟气脱硫的方法, 其特征在于 : 以硫酸铵作为过程吸收剂, 在脱硫的同时可部分脱硝。

4. 根据权利要求 1 所述的硫铵 - 石灰石法烟气脱硫的方法, 其特征在于 : 脱硫渣主要成分是亚硫酸钙, 提高副产综合利用空间。

硫铵 - 石灰石法烟气脱硫的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锅炉尾气处理领域。本发明涉及一种除去二氧化硫的方法,更具体地说,是一种以石灰石为原料,硫酸铵为过程吸收剂的湿式脱硫方法。

背景技术

[0002] 我国的能源结构 90%以上以燃煤作为动力,燃烧煤炭都会产生 SO_2 ,其中以电厂排放量最大,由 SO_2 为主所致的酸雨污染危害面积已占国土面积的约 40%,全国每年因此而造成的经济损失已达上千亿元。

[0003] 目前,世界上烟气脱硫的方法已达 100 多种,工业上应用的方法也约有 20 种。其中湿法脱硫技术应用约占整个工业化脱硫装置的 85%左右,而湿式石灰石 / 石灰法又占湿法的约 80%,在当今技术中占主导地位。该技术向吸收塔的浆液中鼓入空气,用石灰石洗涤烟气,强制使 CaSO_3 氧化为 CaSO_4 (石膏)。

[0004] 石灰 / 石膏法相关专利如下:

[0005] CN99113914 公开了一种石灰 / 石膏法烟气脱硫技术,其步骤是:(1)除尘,(2)脱硫,(3)制成含石膏结晶体的混合液,(4)脱水副产石膏。其中脱硫是将除尘后烟气经增压风机送经增湿冷却器后再进入脱硫塔,在塔内经多孔板鼓泡脱硫后烟气再经喷淋液作二次脱硫,净化后烟气经塔顶气液分离器分离后再经烟气加热器后排入烟囱。

[0006] CN1923338 公开了一种烟气脱硫工艺,特别是一种增强型石灰石法烟气脱硫工艺,主要应用于大气污染治理、防治技术领域,包括:将石灰石和添加剂分别输入消化反应器,在消化反应器内石灰石和添加剂混合并与水反应生成吸收浆液;将吸收浆液输入吸收塔,含硫烟气进入吸收塔,与吸收浆液反应后,净化烟气排出吸收塔;吸收了二氧化硫的吸收浆液从吸收塔底部排出后循环使用或去后处理。

[0007] 石灰石 / 石膏法,向吸收塔的浆液中鼓入空气,一方面增加了吸收塔的负荷,另一方面氧化空气管堵塞折断时常发生,给该法的应用蒙上阴影。还有就是副产物石膏达不到应用品级,一般作为废物抛弃,运行成本高等都成为制约因素。上述石灰石 / 石膏法脱硫效率较高,但很难进一步提高脱硫效率。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种从烟气中除去二氧化硫的方法,改变脱硫过程,不设氧化风机,降低脱硫成本,提高石灰 / 石膏法脱硫效率,提高副产综合利用空间。

[0009] 本发明的方法是以吸收液相为基准的重量百分比为 5 ~ 40%的硫酸铵为过程吸收剂,以石灰石(碳酸钙)为吸收剂,烟气在吸收塔中部进入与吸收液逆流接触传质,从塔顶离开,塔底部分浆液在吸收塔中循环,部分浆液送脱硫渣脱水,脱硫渣脱水工艺水回吸收系统。

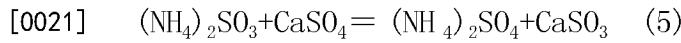
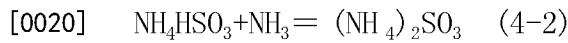
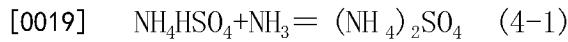
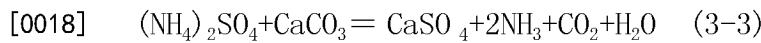
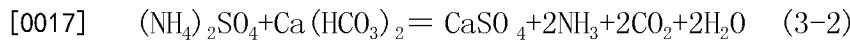
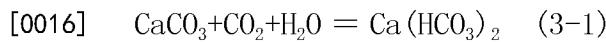
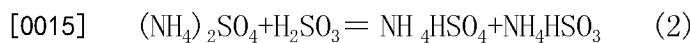
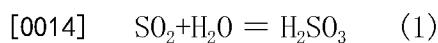
[0010] 本发明具体体现在以下几点:(1)吸收剂中硫酸铵含量大,重量百分比达 5 ~ 40%,参与吸收反应过程,但最终回到硫酸铵状态,因此硫酸铵称为过程吸收剂。(2)石灰

石（碳酸钙）没有直接与二氧化硫反应，但整个反应中，消耗石灰石与吸收二氧化硫，生成亚硫酸钙排出系统，因此石灰石称为吸收剂。（3）硫酸铵液作为过程吸收剂，起到缓冲液的作用，系统的 pH 值相对稳定，系统具有较大的操作弹性；硫酸铵液作为过程吸收剂，起到助溶石灰石的作用，使石灰石反应更完全；（4）以硫酸铵作为过程吸收剂，在脱硫的同时可部分脱硝；（5）脱硫渣主要成分是亚硫酸钙，提高副产综合利用空间。

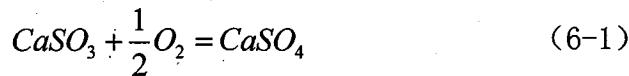
[0011] 本发明的具体实现过程如下：

[0012] 整个脱硫反应可以分为 6 步：（1）烟气中二氧化硫由气相进入液相，与水结合成为亚硫酸；（2）亚硫酸与硫酸铵液反应生成硫酸氢铵和亚硫酸氢铵；（3）硫酸铵使碳酸钙加快分解，同时生成氨；（4）硫酸氢铵和亚硫酸氢铵与氨发生中和反应分别生成硫酸铵和亚硫酸铵；（5）亚硫酸铵与硫酸钙作用生成亚硫酸钙；（6）亚硫酸钙氧化生成硫酸钙，亚硫酸铵氧化生成硫酸铵。

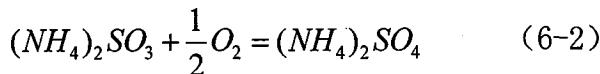
[0013] 每步对应的反应式如下：



[0022]

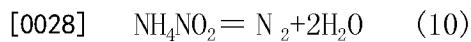
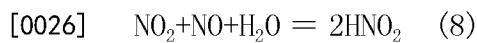
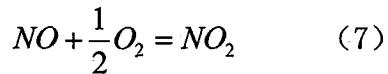


[0023]



[0024] 脱硝反应可分为四步：（7）一氧化氮氧化生成二氧化氮；（8）二氧化氮与水反应生成亚硝酸；（9）亚硝酸与氨反应生成亚硝酸铵；（10）亚硝酸铵分解。对应反应式如下：

[0025]



附图说明

[0029] 附图 1 是实施例 1 示意图

具体实施方式

[0030] 例 1

[0031] 图 1 中吸收塔 1, 循环泵 2, 浆液泵 3, 旋流器 4, 压滤机 5, 石灰石浆液槽 6, 石灰石浆液泵 7, 洗涤水槽 8, 洗涤水泵 9。烟气 A, 净化烟气 B, 工艺水 C, 脱硫渣 (亚硫酸钙) D, 石灰石 (碳酸钙) E

[0032] 流量为 $200000\text{Nm}^3/\text{h}$, 温度为 150°C 的烟气 A 首先进入脱硫吸收塔 1 中部, 与从上部喷淋下的循环液接触, 循环液中硫酸铵的浓度为 20% (质量分数), 塔底浆液通过浆液泵 2 实现循环, 循环浆液量为 $480\text{m}^3/\text{h}$; 石灰石 E 在石灰石浆液槽 6 中制成 10% (质量分数) 液浆后用石灰石浆液泵 7 打进吸收塔, 通过喷淋洗涤, 烟气中的二氧化硫、粉尘被除去, 再经塔顶 50°C 洗涤水洗涤, 净化烟气 B 离开吸收系统送烟囱。脱硫塔下部槽体浆液温度约 85°C , 部分浆液由浆液泵排至分离工序。

[0033] 流量为 $20\text{m}^3/\text{h}$ 的浆液由浆液泵 3 打入旋流器 4, 经旋流分离, 旋流分离器 4 底流送压滤机 5 过滤并洗涤, 压滤液、与旋流顶液合并送石灰石浆液槽 6, 洗涤用工艺水 C 洗涤压滤机滤饼, 收集于洗涤液槽 8, 由洗涤液泵 9 送吸收塔除雾, 压滤固相为脱硫渣 (亚硫酸钙) D 送后处理工序。

[0034] 在石灰石浆液槽 6 中加入 $720\text{Kg}/\text{h}$ 的石灰石 E, 与来自分离工序压滤液、与旋流顶液制浆, 浆液中碳酸钙含量为 10%, 通过石灰石浆液泵 7 送入吸收塔 1。

[0035] 本发明的有益效果是: 脱硫吸收塔脱硫速度加快, 相同的塔可处理更多的烟气; 吸收塔操作弹性大, 操作稳定, 操作能耗低; 脱硫的同时达到部分脱硝; 脱硫渣后处理工序保留更大的综合利用空间, 包括设煅烧工序回收二氧化硫。

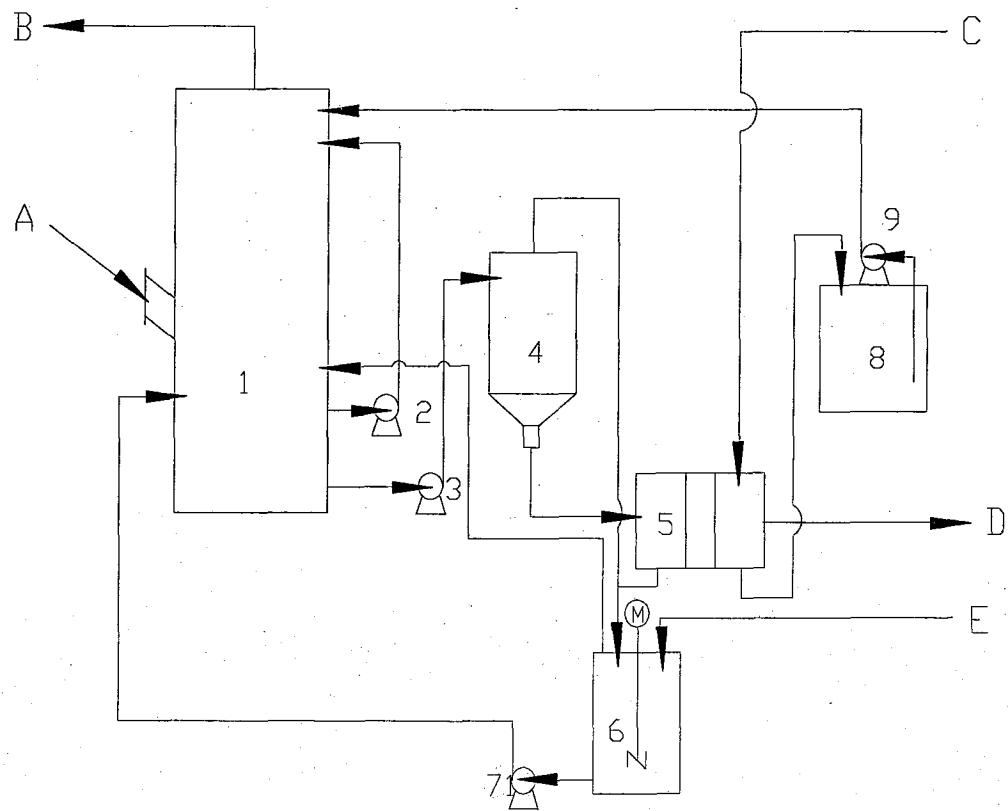


图 1