



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111195479 A

(43)申请公布日 2020.05.26

(21)申请号 201811589423.6

(22)申请日 2018.12.25

(66)本国优先权数据

201811374010.6 2018.11.19 CN

(71)申请人 上海梅山钢铁股份有限公司

地址 210039 江苏省南京市雨花台区中华
门外新建

(72)发明人 韩加友 洪建国

(74)专利代理机构 南京同泽专利事务所(特殊
普通合伙) 32245

代理人 闫彪

(51)Int.Cl.

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/60(2006.01)

B01D 50/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法

(57)摘要

本发明公开了一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,主要解决现有烧结烟气脱硫脱硝过程中存在的脱除效率低、脱除成本高、脱硫脱硝产生的副产物对环境造成二次污染的技术问题。本发明提供的一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,包括,1)对烧结烟气进行电除尘;2)对烧结烟气进行脱硫脱硝处理;3)对烧结烟气进行布袋除尘。本发明方法烧结烟气脱硫率 $\geq 98\%$ 、烧结烟气脱硝效率 $\geq 85\%$,脱硫脱硝处理后的烧结烟气中二氧化硫浓度 $\leq 15\text{mg}/\text{m}^3$,氮氧化物浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$,脱硫脱硝效率高,成本低。

1. 一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征是,所述的方法包括以下步骤:

1) 对烧结烟气进行电除尘,在烧结机抽风烧结生产烧结矿的过程中,通过配置在烧结机的主抽风机入口前的机头电除尘器对烧结烟气进行电除尘,控制机头电除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$;

2) 对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,先在经机头电除尘处理后烧结烟气通入臭氧,臭氧与烧结烟气中氮化物发生氧化反应,接着将烧结烟气通过管道输送至吸收塔,控制进入吸收塔的烧结烟气温度为 $130\sim 150^\circ\text{C}$;在吸收塔顶部喷入活性石灰粉、催化剂亚氯酸钠和水,在催化剂亚氯酸钠的作用下烧结烟气与活性石灰粉、水接触发生反应,当烧结烟气流量为 $10000\text{m}^3/\text{h}$ 时,在吸收塔顶部喷入活性石灰粉为 $100\sim 103\text{Kg}/\text{h}$,在吸收塔顶部喷入的催化剂亚氯酸钠的质量为在吸收塔顶部喷入活性石灰粉质量的 $2\sim 3\%$,在吸收塔顶部喷入的水的质量为在吸收塔顶部喷入活性石灰粉质量的 $5\sim 10\%$,烧结烟气中硫化物经脱硫处理后转化为硫酸钙和亚硫酸钙,烧结烟气中氮化物经脱硝处理后转化硝酸钙,烧结烟气经脱硫脱硝后获得的产物组分质量百分比为 $\text{CaSO}_4 90\sim 93\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 3\sim 5\%$, $\text{CaCO}_3 2\sim 3\%$, $\text{CaSO}_3 0.2\sim 0.5\%$,余量为杂质;

3) 对烧结烟气进行布袋除尘,将经脱硫脱硝处理后的烧结烟气输送至布袋除尘器进行除尘;控制布袋除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 如权利要求1所述的烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征是,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,控制臭氧与烧结烟气中 NO 摩尔比为 $0.60\sim 0.80$ 。

3. 如权利要求1所述的烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征是,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,脱硫副产物中硫酸钙的质量含量占脱硫副产物中硫酸钙和亚硫酸钙的质量之和的比例 $\geq 97\%$ 。

4. 如权利要求1所述的烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征是,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,烧结烟气脱硫率 $\geq 98\%$,烧结烟气脱硝效率 $\geq 85\%$ 。

5. 如权利要求1所述的烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征是,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理后,烧结烟气中二氧化硫浓度 $\leq 15\text{mg}/\text{m}^3$,氮氧化物浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烧结烟气处理技术,特别涉及一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,具体而言,涉及在低温条件下,在吸收塔内对烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,属于钢铁冶金烧结烟气处理技术领域。

背景技术

[0002] 烧结工序作为钢铁企业重要的工艺单元之一,为高炉炼铁提供优质烧结矿,其地位及作用明显,但烧结工序带来的环保问题亦不容忽视。烧结烟气排放量大,含有的有毒有害物质浓度高。据统计,烧结烟气含有的SO₂、NO_x排放分别占钢铁企业排放量的40%-60%、50%-55%。

[0003] 为加强环境保护,各国对烧结烟气的排放浓度提出了严格的要求;而作为大气污染物特别排放限值的区域,对烧结烟气的排放浓度提出了更高的标准。因此,强化烧结烟气治理、选择适宜合理的烧结烟气脱硫脱硝一体化综合治理的工艺技术是企业生存和发展的必要条件,更是企业保护环境、创建和谐社会和城市钢厂的责任和义务。

[0004] 当前,烧结烟气处理脱硫采用的工艺主要是湿法和半干法,吸收剂有氨水、石灰石浆液、消化石灰、氧化镁浆液、活性炭吸附工艺。

[0005] 烧结烟气脱硝技术难度大,目前还没有一种公认的投资适中、运行成本低、运行稳定的脱硝工艺;烧结烟气脱硝工艺主要有:选择性催化还原、选择性非催化还原、催化氧化、活性炭、等离子法等脱硝技术进行。

[0006] 活性炭脱硫脱硝工艺,其原理为:烧结烟气经脱硫后,向烟气中通入还原剂NH₃,将烟气中的NO_x还原为无害的氮气和水。缺点是:脱硝效率低,单塔效率30-40%,配置双塔可提高脱硝效率,但系统阻力增大;投资、运行成本高,设备庞大且造价高;操作管理难度大;腐蚀问题突出,外围系统复杂;活性炭反复使用后吸附率降低,消耗大,活性炭解析,需加热至400-450℃、再生能耗较高;存在氨逃逸等问题。

[0007] 循环流化床脱硫+选择性催化还原脱硝工艺,其原理为:烧结烟气经脱硫后,SO₂与消石灰反应生成亚硫酸钙,在200-400℃和催化剂存在的情况下,向烟气中通入还原剂NH₃,将烟气中的NO_x还原为无害的氮气和水。缺点是:流程长,工艺复杂,占地面积大,系统阻力大,运行投资成本高;烟气中粉尘及高浓度SO₂对催化剂会引起中毒堵塞,其活性逐渐降低,更换催化剂成本较高;对烟气加热所需热能较大;存在氨逃逸问题;废旧催化剂为固体危废。

[0008] 完全湿法脱硫+臭氧氧化吸收脱硝工艺,其原理为:NO被O₃氧化成NO₂,NO₂与塔内石灰石浆液发生反应生成亚硝酸、亚硝酸钙,SO₂与石灰石浆液反应生成亚硫酸钙。缺点是:脱硝效率低,亚硝酸、亚硝酸钙溶于水,易饱和,烟囱出口存在NO₂逃逸问题,副产物亚硝酸钙溶液对水体、土壤造成二次污染。

[0009] 干法脱硫+臭氧氧化吸收脱硝工艺,其原理为:NO被O₃氧化成NO₂,NO₂与塔内石灰石浆液发生反应生成亚硝酸、亚硝酸钙,SO₂与石灰石浆液反应生成亚硫酸钙。缺点是:脱硫副

产物以亚硫酸钙为主,由于亚硫酸钙存在不稳定性,此类副产物难以处理。

[0010] 现有的烧结烟气脱硫脱硝技术,存在着脱硫、脱硝效率低,运行成本高、脱硫脱硝产物对环境造成二次污染等问题,不满足烧结烟气处理的要求。

[0011] 为克服现有烧结烟气治理技术和副产物难以处理的不足,需要研发新的烧结烟气脱硫脱硝技术方法,实现脱硫、脱硝效率高,投资少,运行成本低,控制简单,可靠性高,负荷适应性好,脱硫脱硝产物不会对环境造成二次污染和有效利用的目的。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,主要解决现有烧结烟气脱硫脱硝过程中存在的脱除效率低、脱除成本高、脱硫脱硝产生的副产物对环境造成二次污染的技术问题。

[0013] 本发明方法的技术思路是在采用“循环流化床脱硫工艺”脱除SO₂基础上,不需对烟气进行加热,先在经机头电除尘处理后烧结烟气通入臭氧,臭氧与烧结烟气中氮化物发生氧化反应,烧结烟气中氮氧化物的主要组分NO快速被氧化成NO₂,烧结烟气中NO占烧结烟气中氮氧化物90%以上,在吸收塔顶部喷入活性石灰粉、催化剂亚氯酸钠和水,在催化剂亚氯酸钠的作用下烧结烟气与活性石灰粉、水接触发生反应,烧结烟气中硫化物经脱硫处理后转化为硫酸钙,烧结烟气中氮化物经脱硝处理后转化硝酸钙。

[0014] 本发明采用的技术方案是,一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法,包括以下步骤:

[0015] 1) 对烧结烟气进行电除尘,在烧结机抽风烧结生产烧结矿的过程中,通过配置在烧结机的主抽风机入口前的机头电除尘器对烧结烟气进行电除尘,控制机头电除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$;

[0016] 2) 对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,先在经机头电除尘处理后烧结烟气通入臭氧,臭氧与烧结烟气中氮化物发生氧化反应,接着将烧结烟气通过管道输送至吸收塔,控制进入吸收塔的烧结烟气温度为130-150℃;在吸收塔顶部喷入活性石灰粉、催化剂亚氯酸钠和水,在催化剂亚氯酸钠的作用下烧结烟气与活性石灰粉、水接触发生反应,当烧结烟气流量为10000m³/h时,在吸收塔顶部喷入活性石灰粉为100-103Kg/h,在吸收塔顶部喷入的催化剂亚氯酸钠的质量为在吸收塔顶部喷入活性石灰粉质量的2-3%,在吸收塔顶部喷入的水的质量为在吸收塔顶部喷入活性石灰粉质量的5-10%,烧结烟气中硫化物经脱硫处理后转化为硫酸钙和亚硫酸钙,烧结烟气中氮化物经脱硝处理后转化硝酸钙,烧结烟气经脱硫脱硝后获得的产物组分质量百分比为CaSO₄90-93%,Ca(NO₃)₂3-5%,CaCO₃2-3%,CaSO₃0.2-0.5%,余量为杂质;

[0017] 3) 对烧结烟气进行布袋除尘,将经脱硫脱硝处理后的烧结烟气输送至布袋除尘器进行除尘;控制布袋除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0018] 进一步,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,控制臭氧与烧结烟气中NO摩尔比为0.60~0.80,NO氧化成NO₂的效率最佳,烧结烟气中NO_x质量浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$;

[0019] 进一步,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,脱硫副产物中硫酸钙的质量含量占脱硫副产物中硫酸钙和亚硫酸钙的质量之和的比例 $\geq 97\%$ 。

[0020] 进一步,对烧结烟气进行脱硫脱硝处理,烧结烟气脱硫率 $\geq 98\%$ 、烧结烟气脱硝效率 $\geq 85\%$ 。

[0021] 本发明方法基于申请人如下研究：在主抽风机入口前配置电除尘器；含尘气体在通过高压电场进行电离的过程中，使尘粒荷电，并在电场力的作用下，使带电尘粒向极性相反的电极移动，沉淀在电极上，从而将尘粒从含尘气体中分离出来，然后通过振打电极的方法使粉尘降落到除尘器下部的集料斗内，实现控制机头电除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ ；

[0022] 本发明所用 O_3 由臭氧发生器产生，其原理是氧气通过高压交流电极之间的放电电场时，在高速电子流的轰击下将氧分子离解为氧原子，氧原子迅速与氧分子反应生成臭氧分子。

[0023] 对烧结烟气进行脱硝处理，即去除烧结烟气中的 NO ，第一步，将 NO 氧化成 NO_2 ，其化学反应式为 $\text{NO}+\text{O}_3\rightarrow\text{NO}_2+\text{O}_2$ ，其工艺方法是控制适宜的 O_3 浓度，臭氧与烧结烟气中 NO 摩尔比为 $0.50\sim 0.95$ ，在 O_3 浓度下， O_3 不与烟气中 SO_2 、 CO 反应，仅与烧结烟气中氮氧化物的主要组分 NO 发生反应，烧结烟气中 NO 占烧结烟气中氮氧化物质量含量的 90% 以上， NO 快速被氧化成 NO_2 ，根据反应动力学的研究，该反应速率常数最大，反应在 0.05 秒内即可完成；第二步，脱除 NO_2 ， NO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应转化为可以瞬间完成的离子型反应，即在事先加湿喷石灰粉的吸收塔内发生 $3\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ca}(\text{OH})_2\rightarrow\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ；与此同时发生了脱硫反应，其反应方程式 $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{SO}_2\rightarrow\text{CaSO}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}+1/2\text{H}_2\text{O}$ ；从而达到 SO_2 、 NO_2 脱除；在催化剂亚氯酸钠，吸收塔内 $\text{CaSO}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 进一步发生转化， $2\text{NO}_2+\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{CaSO}_3\rightarrow\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{CaSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 反应，不稳定的 CaSO_3 转化为 CaSO_4 ，稳定态的 CaSO_4 是常用建筑材料原料。

[0024] 本发明相比现有技术具有如下积极效果：1. 本发明方法烧结烟气脱硫率 $\geq 98\%$ 、烧结烟气脱硝效率 $\geq 85\%$ ，经脱硫脱硝处理后的烧结烟气中二氧化硫浓度 $\leq 15\text{mg}/\text{m}^3$ ，氮氧化物浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ ，烧结烟气中 SO_2 和 NO_x 均低于超低排放要求；解决了现有烧结烟气处理中存在的或只能单独脱硫，或虽能分步脱硫脱硝，但工艺复杂、装置投资大、脱除效率低、操作管理难度大、运行成本高、脱硫脱硝产物对环境造成二次污染等问题。2. 本发明方法为低温半干式方法，不需对烟气进行加热，在烧结烟气常规温度 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 下即可完成脱除吸收反应，且不存在湿式吸收方法亚硝酸钙溶液对水体、土壤造成污染等问题。3. 本发明方法将烧结烟气中硫化物经脱硫处理后转化为硫酸钙，可直接作为建筑材料。4. 本发明方法脱硫副产物中硫酸钙的质量含量占脱硫副产物中硫酸钙和亚硫酸钙的质量之和的比例 $\geq 97\%$ 。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例，进一步阐明本发明，应理解下述具体实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

[0026] 实施例1，对 198m^2 烧结机产生的烧结烟气进行脱硫脱硝处理，一种烧结烟气同步脱硫脱硝的方法，包括以下步骤：

[0027] 1) 对烧结烟气进行电除尘，在烧结机抽风烧结生产烧结矿的过程中，通过配置在烧结机的主抽风机入口前的机头电除尘器对烧结烟气进行电除尘，控制机头电除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ ；

[0028] 2) 对烧结烟气进行脱硫脱硝处理，先在经机头电除尘处理后烧结烟气通入臭氧，控制臭氧与烧结烟气中 NO 摩尔比为 0.70 ，臭氧与烧结烟气中氮化物发生氧化反应，接着将烧结烟气通过管道输送至吸收塔，控制进入吸收塔的烧结烟气温度为 $130\sim 150^\circ\text{C}$ ；在吸收塔

顶部喷入活性石灰粉、催化剂亚氯酸钠和水,在催化剂亚氯酸钠的作用下烧结烟气与活性石灰粉、水接触发生反应,当烧结烟气流量为 $10000\text{m}^3/\text{h}$ 时,在吸收塔顶部喷入活性石灰粉为 $101\text{Kg}/\text{h}$,在吸收塔顶部喷入的催化剂亚氯酸钠的质量为在吸收塔顶部喷入活性石灰粉质量的3%,在吸收塔顶部喷入的水的质量为在吸收塔顶部喷入活性石灰粉质量的8%,烧结烟气中硫化物经脱硫处理后转化为硫酸钙和亚硫酸钙,脱硫副产物中硫酸钙的质量含量占脱硫副产物中硫酸钙和亚硫酸钙的质量之和的比例 $\geq 97\%$,烧结烟气中氮化物经脱硝处理后转化硝酸钙,烧结烟气经脱硫脱硝后获得的产物组分质量百分比为 $\text{CaSO}_4 90\text{--}93\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 3\text{--}5\%$, $\text{CaCO}_3 2\text{--}3\%$, $\text{CaSO}_3 0.2\text{--}0.5\%$,余量为杂质;

[0029] 3)对烧结烟气进行布袋除尘,将经脱硫脱硝处理后的烧结烟气输送至布袋除尘器进行除尘;控制布袋除尘器出口烟气中粉尘浓度 $\leq 5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0030] 本发明实施例烧结烟气参数见表1。

[0031] 表1本发明实施例烧结烟气参数

类别	烧结烟气流量/ m^3/h	烧结烟气压力/ Pa	烧结烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	烧结烟气中 SO_2 质量浓度/ mg/m^3	烧结烟气中 NO_x 质量浓度/ mg/m^3
[0032] 脱硫脱硝处理前的烧结烟气	1080000	-800	80~150	1000~3000	300
脱硫脱硝处理后的烧结烟气				≤ 15	≤ 50

[0033] 本发明方法操作简洁,可靠性高,设备负荷适应性好;烧结烟气脱硫率为98.48%、烧结烟气脱硝效率为85.78%,经脱硫脱硝处理后的烧结烟气中二氧化硫浓度 $\leq 15\text{mg}/\text{m}^3$,氮氧化物浓度 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$,烧结烟气中 SO_2 和 NO_x 均低于超低排放要求,脱硫副产物中硫酸钙的质量含量占脱硫副产物中硫酸钙和亚硫酸钙的质量之和的比例 $\geq 97\%$,远超过了行业要求大于90%需要,达到了变废为宝的目的。

[0034] 除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围内。