

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/78

B01D 53/50



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03141594.6

[43] 公开日 2004年2月18日

[11] 公开号 CN 1475298A

[22] 申请日 2003.7.10 [21] 申请号 03141594.6

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路38号

共同申请人 浙江天蓝脱硫除尘有限公司

吴忠标

[72] 发明人 吴忠标 莫建松 程常杰 王毅

官宝红

[74] 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限公司

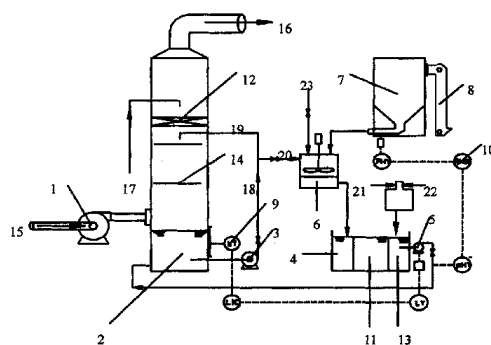
代理人 胡红娟

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称 浓碱双碱法烟气脱硫工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺，烟气送入吸收塔内的吸收器中通过吸收液吸收二氧化硫后排出，吸收液从塔底抽出，大部分进入吸收器内进行脱硫，吸收二氧化硫后的吸收液回到吸收塔的底部；另一小部分进入再生池，再生池中加入再生碱和补充水进行再生，再生后浆液经过澄清池澄清后，澄清液到泵前池并加入补充碱，再进入吸收塔，与吸收液一起循环进入吸收器；澄清池内的亚硫酸钙和硫酸钙沉淀物经过滤后，滤渣另行处理；滤液仍送回吸收液循环系统循环回用。该工艺通过提高钠离子浓度和改单循环为双循环系统，大大减小了占地面积、并提高了脱硫效率，占地面积比原来的稀碱法减少80-95%，脱硫效率可高达95%以上。



1. 一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 烟气送入吸收塔内的吸收器中通过吸收液吸收二氧化硫后排出, 其特征在于: 吸收液从塔底抽出, 大部分进入吸收器内进行脱硫, 吸收二氧化硫后的吸收液回到吸收塔的底部; 另一小部分进入再生池, 再生池中加入再生碱和补充水进行再生, 再生后浆液经过澄清池澄清后, 澄清液到泵前池并加入补充碱, 再进入吸收塔, 与吸收液一起循环进入吸收器; 澄清池内的亚硫酸钙和硫酸钙沉淀物经过滤后, 滤渣另行处理; 滤液仍送回吸收液循环系统循环回用。
2. 根据权利要求 1 所述的一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 其特征在于: 所述的进入吸收器的吸收液的 pH 为 6.0-9.0, 钠离子浓度为 0.3-3 摩尔/升, 与烟气的液气比为 0.5-10.0L/m³。
3. 根据权利要求 1 所述的一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 其特征在于: 所述的进入再生池的吸收液与塔底抽出的吸收液的回流比为 3-30%。
4. 根据权利要求 1 所述的一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 其特征在于: 所述的再生碱为石灰、石灰石或废碱。
5. 根据权利要求 1 所述的一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 其特征在于: 所述的补充碱为纯碱、烧碱或废碱。
6. 根据权利要求 1 所述的一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 其特征在于: 所述的再生池内溶液 pH 值控制在 9-14。
7. 根据权利要求 1 所述的一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺, 其特征在于: 所述的澄清液的钙离子浓度为 10-1000mg/L。

浓碱双碱法烟气脱硫工艺

技术领域

本发明涉及环境技术领域，属于大气污染控制与治理方向，尤其是涉及一种双碱法烟气脱硫工艺。

背景技术

烟气脱硫的历史悠久，早在一百多年前就有人进行了这方面的研究。目前，脱硫技术归纳起来可分为三大类：(1)燃烧前脱硫，如洗煤、微生物脱硫；(2)燃烧中脱硫，如工业型煤固硫、炉内喷钙；(3)燃烧后脱硫，即烟气脱硫 (FGD)。FGD 技术是世界上唯一大规模商业化应用的脱硫技术。FGD 技术，主要是利用吸收剂或吸附剂去除烟气中的 SO_2 ，并使其转化为较稳定的硫的化合物。FGD 技术种类繁多，但是在当今技术中占主导地位的是湿式石灰石/石灰法。

湿法石灰石/石灰烟气脱硫技术是利用成本低廉的石灰和石灰石作为吸收剂吸收烟气中的 SO_2 ，生成半水亚硫酸钙或石膏。这种技术曾在 70 年代因其投资大、运行费用高和腐蚀、结垢、堵塞等问题而影响了其在火电厂中的应用。经过多年的实践和改进，工作性能和可靠性大为提高，投资与运行费用显著减少，是目前我国引进的装置中烟气脱硫主要方法。该法主要优点是：a. 脱硫效率高（有的装置 $\text{Ca/S}=1$ 时，脱硫效率大于 90%）；b. 吸收剂利用率高，可大于 90%；c. 设备运转率高（可达 90% 以上）。主要缺点是投资大、设备占地面积大、运行费用高。“七五”期间重庆某电厂引进日本三菱重工的与 $2 \times 360\text{MW}$ 机组配套 2 套湿式石灰石/石膏法烟气脱硫技术与设备，率先建成了大型电厂锅炉烟气脱硫示范工程，并于 1992 和 1993 年正式投入商业运转，系统脱硫率达 95% 以上，副产品石膏纯度高于 90%。

为了克服湿式石灰/石灰石法容易结垢和堵塞的缺点，发展了双碱法。该法先用可溶性的碱性清液作为吸收剂在主塔内吸收 SO_2 ，然后在塔外用石灰乳或石灰对吸收液进行再生。双碱法的明显优点是，由于主塔内采用清液吸收，吸收剂在塔外的再生池中进行再生，从而不存在塔内结垢和浆料堵塞问题，从而可以使用高效的板式塔或填料塔代替浆液法。与目前广泛使用的喷淋塔相比，减小了吸收塔的尺寸及操作液气比，降低成本。另外，双碱法可得到较高的脱硫率，可达 80% 以上，应用范围较广，该法的

碱液可以采用纯碱、烧碱、废碱启动，但该法碱液浓度较低，钠离子 0.1-0.3mol/L，也有更低的，如 0.03mol/L，稀碱双碱法的主要缺点是再生池和澄清池占地面积较大。

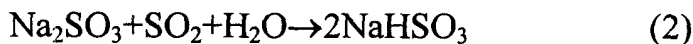
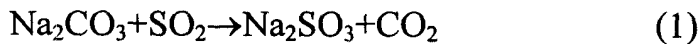
发明内容

本发明提供了一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺，解决原有的稀碱双碱法存在的再生池和澄清池占地面积过大的问题，同时提高脱硫效率。

本发明采用的技术方案是提高原稀碱双碱法吸收液中钠离子浓度，形成较高的盐溶液，利用高浓度亚硫酸钠和亚硫酸氢钠缓冲溶液具有较大的缓冲能力脱除烟气中的二氧化硫，保证吸收塔进出口的吸收液 pH 值变化不大。同时，采用双循环系统，即在稀碱双碱法单循环的基础上，增加一个再生循环系统，而原来系统中的再生系统取消。

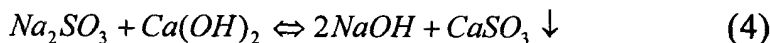
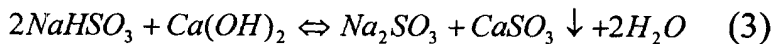
本发明的反应过程为(以纯碱为补充碱，以石灰为再生碱):

1.系统的启动阶段，吸收液中加入纯碱后，吸收塔内吸收器中发生如下反应:



当纯碱加入后，反应(1)为主要反应。系统在启动后的一段时间内不需要再生，先是反应(1)，然后是反应(2)，pH 缓慢下降，下降到 7 以后开始再生，需不需要再生可以由 pH 控制来实现。

2.再生通过吸收塔外再生池中加入石灰和水进行:

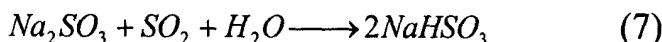
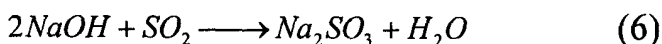


3.再生池中的澄清液通过补充碱，送回吸收塔，由于补充碱是在再生反应以后加入的，所以吸收液(pH=12.5左右)已经是 NaOH 为主了，由于含有极低浓度的被亚硫酸根离子饱和的钙离子，碳酸钙的溶解度远小于亚硫酸钙，故这时发生如下反应:



多余的碳酸根离子在进入塔内时，发生反应(1)。

4.系统运行一段时间后，进入吸收器内的吸收液进行脱硫，进行如下反应:



通过再生循环系统，形成高浓度亚硫酸钠和亚硫酸氢钠缓冲溶液循环脱硫。

一种浓碱双碱法烟气脱硫工艺，烟气送入吸收塔内的吸收器中通过吸收液吸收二氧化硫后排出，吸收液从塔底抽出，大部分进入吸收器内进行脱硫，吸收二氧化硫后的吸收液回到吸收塔的底部；另一小部分进入再生池，再生池中加入再生碱和补充水进行再生，再生后浆液经过澄清池澄清后，澄清液到泵前池并加入补充碱，再进入吸收塔，与吸收液一起循环进入吸收器；澄清池内的亚硫酸钙和硫酸钙沉淀物经过滤后，滤渣另行处理；滤液仍送回吸收液循环系统循环回用。

所述的进入吸收器的吸收液的 pH 为 6.0-9.0，钠离子浓度为 0.3-3 摩尔/升，与烟气的液气比为 0.5-10.0L/m³。

所述的进入再生池的吸收液与塔底抽出的吸收液的回流比（即再生循环量占总循环量的百分比）为 3-30%。

所述的再生碱为石灰、石灰石或废碱。

所述的碱补充为纯碱、烧碱或废碱。

所述的再生池内溶液 pH 值控制在 9-14。

所述的澄清液的钙离子浓度为 10-1000mg/L。

所述的澄清液进入吸收塔的方式一种为回到吸收塔底原有的吸收液中，混合后再进入吸收液循环系统；另一种方式为另外直接作为新鲜的吸收液进入吸收液循环系统。

由于吸收液经过循环再生形成高浓度的亚硫酸钠和亚硫酸氢钠缓冲溶液，在 pH=6-8 时，具有很高的缓冲能力，因此少量的从澄清池出来的高 pH 值浆液对塔内的总吸收液 pH 值不会造成明显的冲击，可以保证吸收塔进口的 pH 值稳定在 6.0-9.0 之间。

浓碱双碱法脱硫工艺可有效减小 80-95% 的循环池和澄清池面积，可以在场地不够宽裕的条件下使用；高浓度的盐溶液具有更高的脱硫效率，相同条件下比稀碱双碱法可提高脱硫效率约 5-20%，脱硫效率可达 95% 以上；若要达到相同的脱硫效率可降低液气比，有效减少脱硫的运行费用。

附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

如图 1 所示，含硫烟气 15 通过引风机 1 进入吸收塔 2，并通过吸收器 14 脱硫后从上部引出，出口气体 16 经烟囱排放，吸收塔 2 可为旋流板塔、筛板塔、泡罩塔等板式塔、以及填料塔、文丘里、喷淋塔等，吸收器 14 上部带有除雾器 12 和洗涤清水 17；吸收塔 2 底部的吸收液由液位控制系

统 9 进行控制。吸收液通过泵 3 吸出，出来的吸收液 18 分成两路，一路吸收液 19 进入吸收塔 2 内部从上往下喷淋。对烟气进行脱硫，进行反应 (6)、(7)；然后回到吸收塔 2 的底部，另一路吸收液 20 则被送到化灰池 6 内，与从带有抓灰斗 8 的储罐 7 出来的再生碱以及外来的补充水 23 进行反应 (3)、(4)；再生碱为石灰、石灰石或废碱。再生反应后的吸收液进入再生池 4 和澄清池 11 内，分别经过沉淀、澄清以后，澄清液进入泵前池 13，补充碱 22 与清水 21 配成碱溶液，将碱液补充到泵前池 13 中，补充碱可为纯碱、烧碱或废碱；然后加好补充碱后的澄清液由清水泵 5 送回吸收塔 2 内。

澄清池内的亚硫酸钙和硫酸钙沉淀物经过滤后，滤渣被送往氧化池氧化成硫酸钙，制备石膏，或者直接填埋。滤液仍送回吸收液循环系统循环回用。再生池 4 中液体通过 PH 控制系统控制 PH 值，一般为 9-14 间。通过控制进入再生池的吸收液与塔底抽出的吸收液的回流比，一般为 3-30%，使进入吸收器的吸收液的 pH 为 6.0-9.0。控制化灰器 6 中石灰的加入量，使澄清液的钙离子浓度为 10-1000mg/L，减少吸收液在塔内沉淀物的产生。

实施例 1

在烟气温度为 130℃，进口烟气 SO₂ 浓度为 1500mg/m³，吸收液的钠离子浓度为 0.3mol/L，pH=7.0，L/G=3.0L/m³，回流比为 10%，再生池内 pH 值控制在 9，澄清液的钙离子浓度为 50mg/L，澄清液回流时与吸收塔 2 的塔底吸收液混合，整个系统运行后，烟气脱硫效率达到 90%。

实施例 2

在烟气温度为 130℃，进口烟气 SO₂ 浓度为 1000mg/m³，吸收液钠离子浓度为 2mol/L，pH=9.0，L/G=8.0L/m³，回流比为 25%，再生池内 pH 值控制在 13，澄清液的钙离子浓度为 100mg/L，澄清液回流送回吸收塔 2 内，直接进入循环，整个系统运行后，烟气脱硫效率为 98%。

实施例 3

在烟气温度为 130℃，进口烟气 SO₂ 浓度为 3000mg/m³，吸收液钠离子浓度为 0.3mol/L，pH=6.0，L/G=1.0L/m³，回流比为 5%，再生池内 pH 值控制在 11，澄清液的钙离子浓度为 500mg/L，澄清液回流时与吸收塔 2 的塔底吸收液混合，整个系统运行后，烟气脱硫效率为 75%。

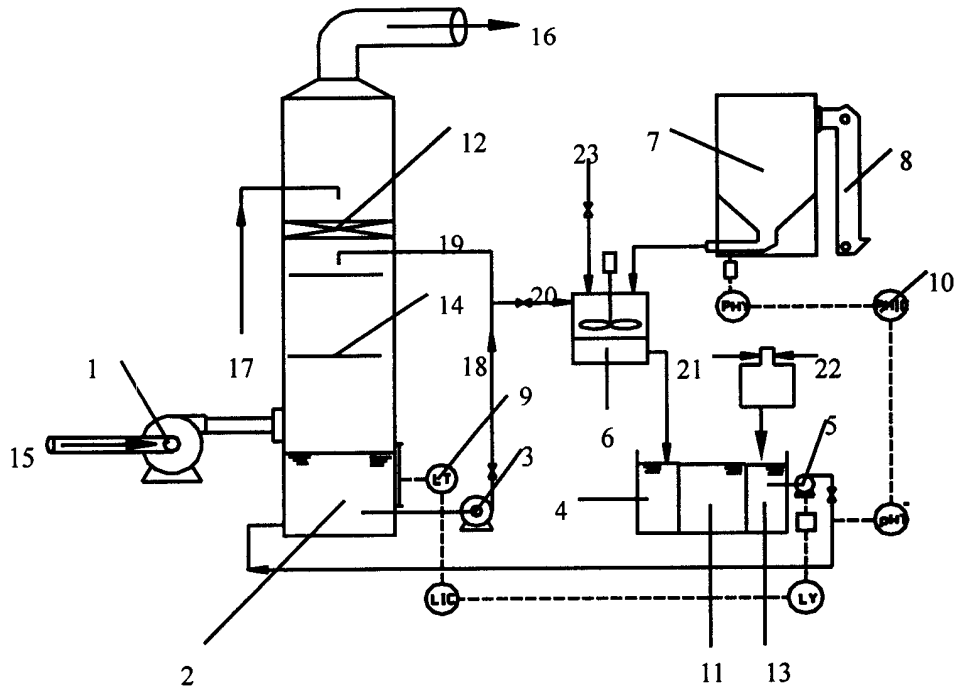


图 1