



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107321149 A

(43)申请公布日 2017. 11. 07

(21)申请号 201710730453.3

B01D 53/56(2006.01)

(22)申请日 2017.08.23

(71)申请人 萍乡市华星化工设备填料有限公司

地址 337019 江西省萍乡市湘东区陶瓷产业基地工业南大道;萍乡市华星化工设备填料有限公司

(72)发明人 李绍明 李波 李斌 李少洪

(74)专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事务所(普通合伙) 33228

代理人 董超君

(51)Int. Cl.

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/50(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/96(2006.01)

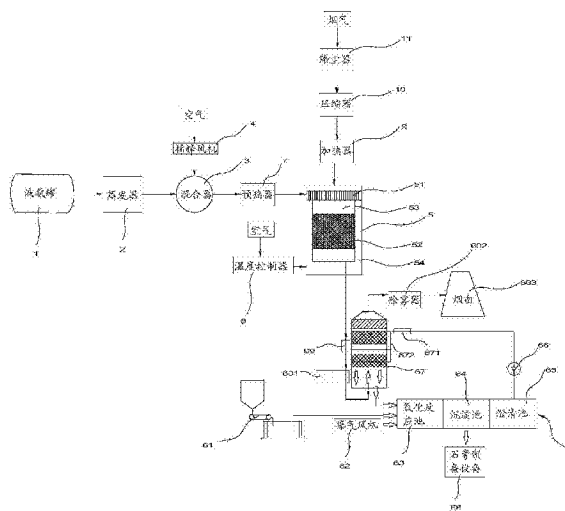
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

煤焦化中低温脱硫脱硝系统

(57)摘要

本发明公开了一种煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:包括液氨罐、蒸发器、混合器、稀释风机、预热器、SCR反应器、压缩机、加热器、温度控制器和脱硫装置,SCR反应器包括位于反应腔体、喷氨格栅、催化剂以及恒温控制腔,喷氨格栅与加热器、预热器相连,脱硫装置包括石灰石浆液制备器、氧化反应池、沉淀池、与沉淀池、澄清池、增压器、热交换器、吸收塔,热交换器与吸收塔连接,吸收塔与氧化池连接,澄清池与吸收塔顶部的喷淋组件相连,催化剂主要成分以重量百分比计为TiO₂ 75~81%,WO₃ 7~11%,MO₃ 0.5~1%,V₂O₅ 0~3%,SiO₂ 6~9%,Al₂O₃ 1~2%,CaO 0.5~2%,Na₂O 0~0.5%,K₂O 0~0.5%。



1. 一种煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:包括用于存储液氨的液氨罐、用于实现液氨气化的蒸发器、用于将氨气和空气进行混合的混合器、用于将空气引入混合器内实现对氨气进行稀释的稀释风机、预热器、SCR反应器、用于对烟气进行压缩的压缩器、对烟气体加热的加热器、用于控制SCR反应器内温度的温度控制器和用于对烟气进行脱硫处理的脱硫装置,液氨罐与蒸发器相连,蒸发器和混合器的其中一个进口端相连,稀释风机与混合器的另外一个进口端相连,混合器的出口端和预热器相连,需要处理的烟气与压缩器连接,压缩器与加热器连接,所述SCR反应器包括位于反应腔体、位于反应腔体上部的喷氨格栅、填充于反应腔体内的催化剂以及成型于反应腔体外周部的恒温控制腔,所述喷氨格栅上端与加热器相连,喷氨格栅侧部与预热器相连,温度控制器与恒温控制腔相连,所述脱硫装置包括石灰石浆液制备器、与石灰石浆液制备器相连通的氧化反应池、与氧化反应池并列设置的沉淀池、与沉淀池并列设备的澄清池、与SCR反应器下部出口相连的增压器、与增压器相连的热交换器、吸收塔,热交换器的出气口与吸收塔底部的进气口连接,吸收塔底部的循环出气口与氧化池连接,澄清池通过一循环泵与吸收塔顶部的喷淋组件相连,氧化池与一曝气风机连接,所述催化剂主要成分以重量百分比计为 TiO_2 75~81%, WO_3 7~11%, MO_3 0.5~1%, V_2O_5 0~3%, SiO_2 6~9%, Al_2O_3 1~2%, CaO 0.5~2%, Na_2O 0~0.5%, K_2O 0~0.5%。

2. 根据权利要求1所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述加热器的加热温度为230~350℃。

3. 根据权利要求2所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述预热器的加热温度为230~350℃。

4. 根据权利要求3所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述温度控制器的控制温度为300~400℃。

5. 根据权利要求1所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述烟气在进入压缩器前先通过除尘器。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述 NH_3 和 NO 的比例为1。

7. 根据权利要求1至5任一项所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述沉淀池与一石膏制备设备连接。

8. 根据权利要求7所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述吸收塔的喷淋组件具有多个纵向并列设置的喷淋口。

9. 根据权利要求8所述的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:所述吸收塔的顶部出气口连通一除雾器,除雾器的出口连接烟囱。

煤焦化中低温脱硫脱硝系统

技术领域

[0001] 本发明涉及煤焦化烟气处理领域,尤其涉及一种煤焦化中低温脱硫脱硝系统。

背景技术

[0002] 煤焦化又称煤炭高温干馏。以煤为原料,在隔绝空气条件下,加热到950℃左右,经高温干馏生产焦炭,同时获得煤气、煤焦油并回收其它化工产品的一种煤转化工艺。于此同时产生的烟气污染物,包括有SO₂、NO_x、CO₂、Hg等,为保护大气环境,需要对烟气进行处理后才能排放。

[0003] 在脱硫工艺中按照治理工艺,可以分成干法脱硫、湿法脱硫和半干法脱硫。干法脱硫:主要的是循环流化床反应器脱硫。石灰石加入循环流化床锅炉后,将发生两步高温气固反应:燃烧分解反应和硫酸盐化反应,通过这两个反应来脱硫。

[0004] 湿法脱硫:石灰石/石灰—石膏湿法,锅炉烟气经增压风机增压,通过气—气热交换器交换热降温后进入脱硫塔,自下而上流经脱硫塔,与自上而下的石灰石/石灰浆液形成逆向流动,同时发生热量交换和化学反应,除去烟气中的SO₂。净化后的烟气经除雾器除去烟气中携带的液滴,通过气—气热交换器升温后从烟囱排出。反应生成物CaSO₃进入脱硫塔底部的浆液池,被通过增氧风机鼓入的空气强制氧化,生成CaSO₄,继而生成石膏。为了使浆液池中的硫酸钙保持一定的浓度,生成的石膏需不断排出,新鲜的石灰石/石灰浆液需连续补充,石膏浆经脱水后得到纯度较高的石膏。

[0005] 半干法脱硫:喷雾干燥烟气脱硫以及循环流化床烟气脱硫(也可以为半干法,最后处理不同)。经破碎后石灰在消化池中经消化后,与脱硫副产物和部分煤灰混合,制成混合浆液,经浆液泵升压送入旋转喷雾器,经雾化后在塔内均匀分散。热烟气从塔顶切向进入烟气分配器,同时与雾滴顺流而下。雾滴在蒸发干燥的同时发生化学反应吸收烟气中的SO₂。

[0006] 在脱硝工艺中按照治理工艺,可以分成干法脱硝和湿法脱硝。目前比较流行的选择性催化还原法(SCR)和非选择性催化还原法(SNCR)。其中,SCR是在催化剂的作用下,利用还原剂(液氨、氨水或者尿素)与烟气中的NO_x反应生成无害的氨和水,从而脱除烟气中的NO_x。选择性是指在催化剂的作用和在氧气存在条件下,NH₃优先和NO_x发生还原脱除反应,生成氮气和水,而不和烟气中的氧进行氧化反应。在催化剂的作用下,选择性催化还原法(SCR)的反应温度在230~350℃之间。而我国焦炉烟气余热回收后温度通常为180℃左右,没有达到催化剂的活性要求。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术的现状,提供一种煤焦化中低温脱硫脱硝系统,实现对烟气的脱硫和脱硝工艺。

[0008] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种煤焦化中低温脱硫脱硝系统,其特征在于:包括用于存储液氨的液氨罐、用于实现液氨气化的蒸发器、用于将氨气和空气进行混合的混合器、用于将空气引入混合器内实现对氨气进行稀释的稀释风机、预热

器、SCR反应器、用于对烟气进行压缩的压缩器、对烟气体加热的加热器、用于控制SCR反应器内温度的温度控制器和用于对烟气进行脱硫处理的脱硫装置,液氨罐与蒸发器相连,蒸发器和混合器的其中一个进口端相连,稀释风机与混合器的另外一个进口端相连,混合器的出口端和预热器相连,需要处理的烟气与压缩器连接,压缩器与加热器连接,所述SCR反应器包括位于反应腔体、位于反应腔体上部的喷氨格栅、填充于反应腔体内的催化剂以及成型于反应腔体外周部的恒温控制腔,所述喷氨格栅上端与加热器相连,喷氨格栅侧部与预热器相连,温度控制器与恒温控制腔相连,脱硫装置包括石灰石浆液制备器、与石灰石浆液制备器相连通的氧化反应池、与氧化反应池并列设置的沉淀池、与沉淀池并列设备的澄清池、与SCR反应器下部出口相连的增压器、与增压器相连的热交换器、吸收塔,热交换器的出气口与吸收塔底部的进气口连接,吸收塔底部的循环出气口与氧化池连接,澄清池通过一循环泵与吸收塔顶部的喷淋组件相连,氧化池与一曝气风机连接,所述催化剂主要成分以重量百分比计为TiO₂ 75~81%,WO₃ 7~11%,MO₃ 0.5~1%,V₂O₅ 0~3%,SiO₂ 6~9%,Al₂O₃ 1~2%,CaO 0.5~2%,Na₂O 0~0.5%,K₂O 0~0.5%。

[0009] 优选地,所述加热器的加热温度为230~350℃。

[0010] 优选地,所述预热器的加热温度为230~350℃。

[0011] 优选地,所述温度控制器的控制温度为300~400℃。

[0012] 进一步地,所述烟气在进入压缩器前先通过除尘器。

[0013] 优选地,所述NH₃和NO的比例为1。

[0014] 进一步地,所述沉淀池与一石膏制备设备连接,将沉淀池内氧化处理生成的硫酸钙进行处理,经过旋流分离、真空脱水回收后制成石膏。

[0015] 进一步地,所述吸收塔的喷淋组件具有多个纵向并列设置的喷淋口,实现对吸收塔进行分层喷淋,提高烟气再吸收塔内的脱硫效果。

[0016] 进一步地,所述吸收塔的顶部出气口连通一除雾器,除雾器的出口连接烟囱,吸收塔出来的烟气经过除雾器干燥后由烟囱排出。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优点在于:由于本发明焦炉烟气余热回收后温度通常为180℃左右,而催化剂的反应温度在230~350℃之间,没有达到催化剂的活性要求,本发明利用压缩器将需要处理的烟气进行压缩,一方面提高单位体积内氮氧化物和硫氧化物的浓度,另一方面有助于提高烟气的温度,同时,利用加热器对烟气在进入SCR反应器前进行加热,使得烟气接近催化剂反应温度,另外,本发明以氨气作为脱硫和脱硝共同的还原剂,还原剂用罐装卡车运输,以液体形态储存于氨罐中,液态氨在注入SCR系统烟气之前经由蒸发器蒸发气化,气化的氨和稀释空气混合,同时,经过预热器预热,使得还原剂和空气混合气体接近催化剂的催化温度,通过喷氨格栅喷入SCR反应器上端的烟气中,同时,利用温度控制器对SCR反应器的反应腔体内的温度进行控制,在SCR反应器内烟气、还原剂和催化剂反应腔体的温度控制在理想的温度范围内,充分混合后的还原剂和烟气在SCR反应器中催化剂的作用下发生反应,去除NO_x,最后,去除了NO_x的烟气再进行脱硫处理,具体地,石灰石浆液制备器将石灰石制成浆液输送至氧化池内,经过沉淀池和澄清池的过滤作用,经循环泵输送至吸收塔的喷淋组件内,喷淋组件在吸收塔内形成喷淋的石灰石浆液,另外,从SCR反应器出来的烟气经增压器增压,进入热交换器控制调节烟气的温度,之后烟气从吸收塔的底部进入,在吸收塔内烟气和石灰石喷淋浆液充分接触,去除了烟气中的SO₂。

附图说明

[0018] 图1是本发明实施例中煤焦化中低温脱硫脱硝系统的结构示意图。

具体实施方式

[0019] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

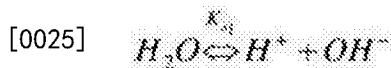
[0020] 实施例1

[0021] 如图1所示,本实施中的煤焦化中低温脱硫脱硝系统,包括用于存储液氨的液氨罐1、用于实现液氨气化的蒸发器2、用于将氨气和空气进行混合的混合器3、用于将空气引入混合器3内实现对氨气进行稀释的稀释风机4、预热器7、SCR反应器5、用于对烟气进行压缩的压缩机10、对烟气体加热的加热器9、用于控制SCR反应器5内温度的温度控制器8和用于对烟气进行脱硫处理的脱硫装置。

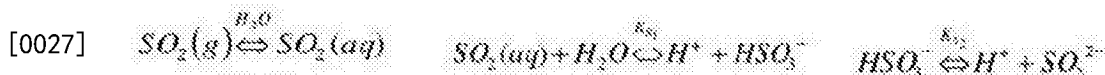
[0022] 其中,液氨罐1与蒸发器2相连,蒸发器2和混合器3的其中一个进口端相连,稀释风机4与混合器3的另外一个进口端相连,混合器3的出口端和预热器7相连,优选地,所述预热器7的加热温度为230~350℃,需要处理的烟气先通过除尘器11后与压缩机10连接,压缩机10与加热器9连接,优选地,加热器9的加热温度为230~350℃,SCR反应器5包括位于反应腔体53、位于反应腔体53上部的喷氨格栅51、填充于反应腔体53内的催化剂52以及成型于反应腔体53外周部的恒温控制腔54,所述喷氨格栅51上端与加热器9相连,喷氨格栅51侧部与预热器7相连,温度控制器8与恒温控制腔54相连,优选地,所述温度控制器8的控制温度为300~400℃,脱硫装置6包括石灰石浆液制备器61、与石灰石浆液制备器61相连通的氧化反应池63、与氧化反应池63并列设置的沉淀池64、与沉淀池64并列设备的澄清池65、与SCR反应器5下部出口相连的增压器69、与增压器69相连的热交换器601、吸收塔67,热交换器601的出气口与吸收塔67底部的进气口连接,吸收塔67底部的循环出气口与氧化池63连接,澄清池65通过一循环泵66与吸收塔67顶部的喷淋组件671相连,吸收塔67的喷淋组件671具有多个纵向并列设置的喷淋口672,实现对吸收塔67进行分层喷淋,提高烟气再吸收塔67内的脱硫效果,氧化池63与一曝气风机62连接,进一步地,沉淀池64与一石膏制备设备68连接,将沉淀池64内氧化处理生成的硫酸钙进行处理,经过旋流分离、真空脱水回收后制成石膏,另外,吸收塔67的顶部出气口连通一除雾器602,除雾器602的出口连接烟囱603,吸收塔67出来的烟气经过除雾器602干燥后由烟囱603排出。

[0023] 石灰石的脱硫机理为:

[0024] 水的离解:



[0026] SO₂的吸收:

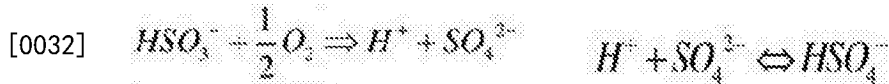


[0028] CaCO₃的溶解:





[0031] 在有氧存在时, HSO_3^- 的氧化:



[0033] $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$ 的结晶



[0035] 催化剂52主要成分以重量百分比计为 TiO_2 75~81%, WO_3 7~11%, MoO_3 0.5~1%, V_2O_5 0~3%, SiO_2 6~9%, Al_2O_3 1~2%, CaO 0.5~2%, Na_2O 0~0.5%, K_2O 0~0.5%。研究发现 WO_3 与 MoO_3 均可提高催化剂52的热稳定性,并能改善 V_2O_5 与 TiO_2 之间的电子作用,提高催化剂52的活性、选择性和机械强度,除此以外, MoO_3 还可以增强催化剂52的抗 As_2O_3 中毒能力,催化剂载体主要起到支撑、分散、稳定催化活性物质的作用,同时 TiO_2 本身也有微弱的催化能力,选用锐钛矿型的 TiO_2 作为SCR催化剂52的载体,与其他氧化物(如 Al_2O_3 、 ZrO_2)载体相比, TiO_2 抑制 SO_2 氧化的能力强,能很好的分散表面的钒物种和 TiO_2 的半导体本质。

[0036] 另外,在压缩器10中设置了NO的浓度检测器,在混合器3中设置了 NH_3 的浓度检测器,通过控制压缩器10中的NO的浓度以及控制混合器3中 NH_3 的浓度,实现 NH_3 和NO的配比接近1,从而最大程度提高催化效果。

[0037] 由于本发明焦炉烟气余热回收后温度通常为 $180^\circ C$ 左右,而催化剂52的反应温度在 $230\sim 350^\circ C$ 之间,没有达到催化剂52的活性要求,本发明利用压缩器10将需要处理的烟气进行压缩,一方面提高单位体积内氮氧化物和硫氧化物的浓度,另一方面有助于提高烟气的温度,同时,利用加热器9对烟气在进入SCR反应器5前进行加热,使得烟气接近催化剂52反应温度,另外,本发明以氨气作为还原剂,还原剂用罐装卡车运输,以液体形态储存于氨罐1中,液态氨在注入SCR反应器5之前,经由蒸发器2蒸发气化,气化的氨和稀释空气混合,同时,经过预热器7预热,使得还原剂和空气混合气体接近催化剂52的催化温度,通过喷氨格栅51喷入SCR反应器5上端的烟气中,同时,利用温度控制器8对SCR反应器5的反应腔体53内的温度进行控制,在SCR反应器5内烟气、还原剂和催化剂反应腔体53的温度控制在理想的温度范围内,充分混合后的还原剂和烟气在SCR反应器5中催化剂52的作用下发生反应,去除 NO_x ,最后,烟气进入脱硫装置6进行脱硫处理,具体地,石灰石浆液制备器61将石灰石制成浆液输送至氧化池63内,经过沉淀池64和澄清池65的过滤作用,经循环泵66输送至吸收塔67的喷淋组件671内,喷淋组件671在吸收塔67内形成喷淋的石灰石浆液,另外,从SCR反应器5出来的烟气经增压器69增压,进入热交换器601控制调节烟气的温度,之后烟气从吸收塔67的底部进入,在吸收塔67内烟气和石灰石喷淋浆液充分接触,去除了烟气中的 SO_2 ,最后,烟气经过除雾器602处理后,从烟囱603排出。

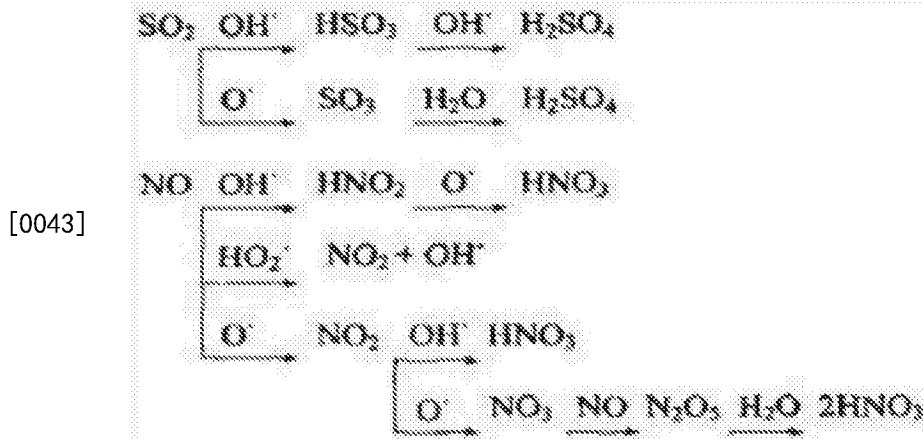
[0038] 进一步地,电子对烟气中的 SO_x 和 NO_x 的去除机理为:

[0039] 主要经历3个阶段,

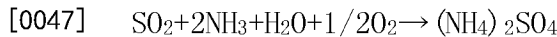
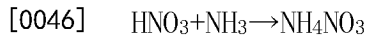
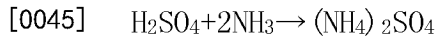
[0040] (1)、在电子束的作用下,烟气中的主要成分被电离或激发,产生氧化性很强的自由基,如 $OH\cdot$ 、 $O\cdot$ 、 $HO_2\cdot$ 等;



[0042] (2)、产生的自由基以极快的速度氧化烟气中的SO₂、NO_x,生成高价的硫氧化物和氮氧化物,继而与水作用生成硫酸和硝酸等;



[0044] (3)、生成的硫酸和硝酸与事先加入的氨进行中和反应,生成硫酸铵和硝酸铵微粒;烟气中未反应的氨在气流中继续进行热化学反应生成硫酸铵。



[0048] 实施例2

[0049] 实施例2同实施例1,其中,催化剂52主要成分以重量百分比计为TiO₂ 75%, WO₃7%, MO₃ 0.5%, SiO₂ 6%, Al₂O₃ 1%, CaO 0.5%。预热器7的加热温度为230℃;加热器9的加热温度为230℃;温度控制器8的控制温度为300℃。

[0050] 实施例3

[0051] 实施例3同实施例1,其中,催化剂52主要成分以重量百分比计为TiO₂ 77%, WO₃9%, MO₃ 0.6%, V₂O₅ 1%, SiO₂ 7%, Al₂O₃ 1.5%, CaO 1%, Na₂O 0.2%, K₂O 0.3%。预热器7的加热温度为280℃;加热器9的加热温度为280℃;温度控制器8的控制温度为320℃。

[0052] 实施例4

[0053] 实施例4同实施例1,其中,催化剂52主要成分以重量百分比计为TiO₂ 78%, WO₃10%, MO₃ 0.8%, V₂O₅ 2%, SiO₂ 8%, Al₂O₃ 1.8%, CaO 1.5%, Na₂O 0.4%, K₂O 0.4%。预热器7的加热温度为300℃;加热器9的加热温度为300℃;温度控制器8的控制温度为380℃。

[0054] 实施例5

[0055] 实施例5同实施例1,其中,催化剂52主要成分以重量百分比计为TiO₂ 81%, WO₃11%, MO₃ 1%, V₂O₅ 3%, SiO₂ 9%, Al₂O₃ 2%, CaO 2%, Na₂O 0.5%, K₂O 0.5%。预热器7的加热温度为350℃;加热器9的加热温度为350℃;温度控制器8的控制温度为400℃。

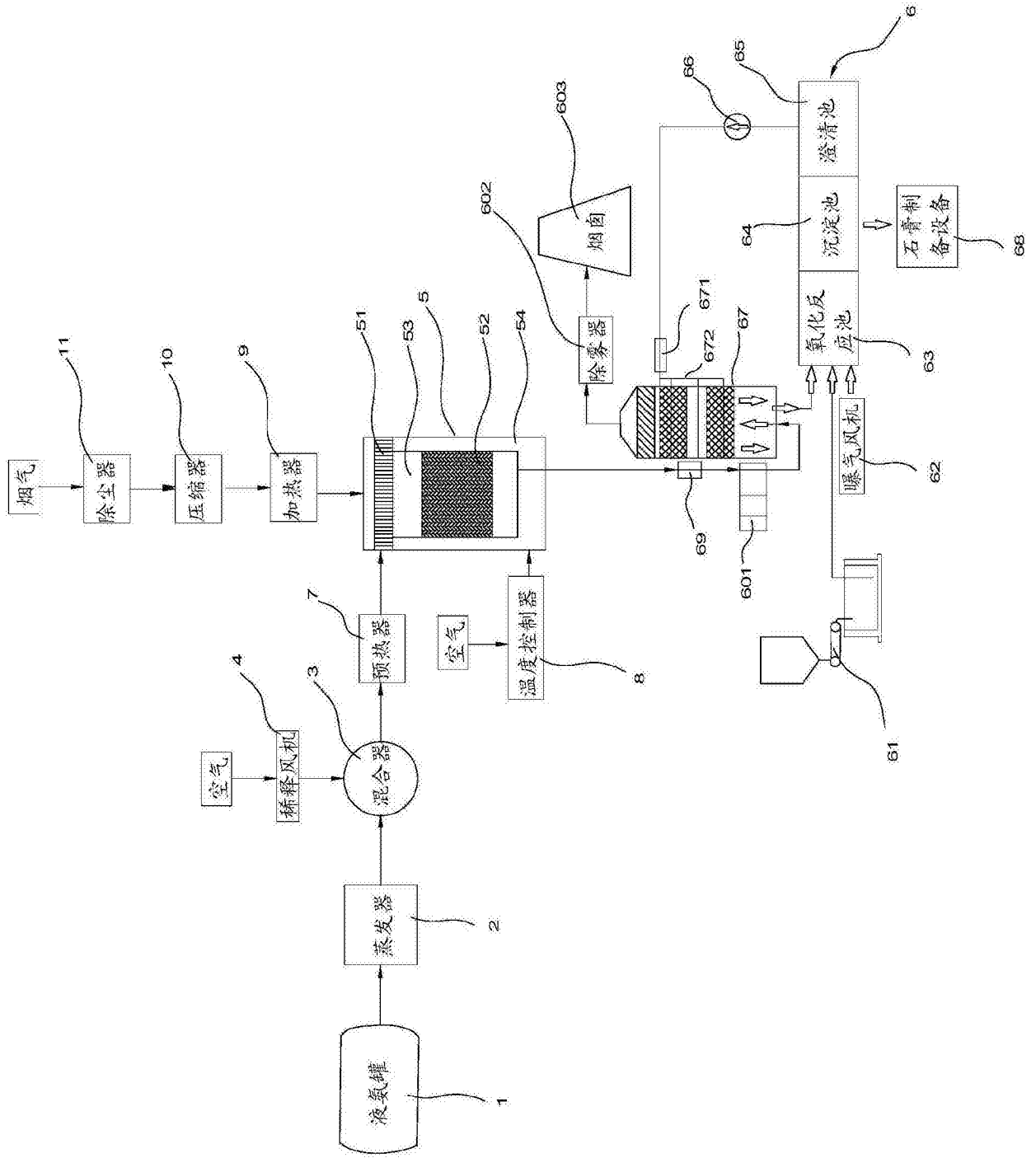


图1