



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110585919 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201911005649.1

(22)申请日 2019.10.22

(71)申请人 宋强

地址 646399 四川省泸州市纳溪区云溪西路一段177号政府家属院

(72)发明人 宋强 何麟

(74)专利代理机构 成都拓荒者知识产权代理有限公司 51254

代理人 聂臣欣

(51) Int. Cl.

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/50(2006.01)

B01D 53/96(2006.01)

B01D 53/78(2006.01)

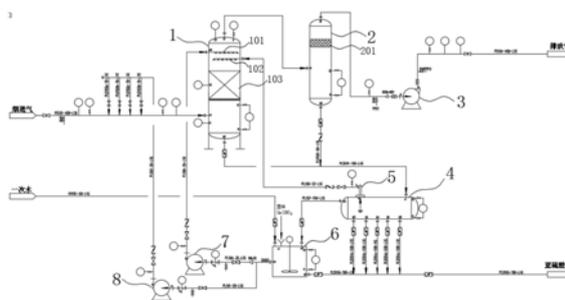
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法

(57)摘要

本发明公开了一种烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,包括以下步骤:A、烟道气预处理降温;B、降温后烟道气流经设置在脱硫塔中的吸附催化剂固体床层;然后向脱硫塔中通入碱液,使碱液流经所述吸附催化剂固体床层与吸附于其中的气体分子进行反应;C、脱硫液经固液分离后得到清液和固相;D、将所述清液的一部分返回脱硫塔对吸附催化剂固体床层进行冲洗,使所述吸附催化剂固体床层再生;另一部分清液补碱调整pH后送入脱硫塔作为碱液循环使用;E、气液分离去除所述脱硫后烟气中的液相,得到排放气。本发明的优点是:实现烟道气中二氧化硫气体的深度脱硫,并简化生产工艺。



1. 烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,包括以下步骤:
 - A、对烟道气进行预处理降温,得到降温后烟道气;
 - B、将降温后烟道气通入脱硫塔,使降温后烟道气流经设置在脱硫塔中的吸附催化剂固体床层;然后向脱硫塔中通入碱液,使碱液流经所述吸附催化剂固体床层与吸附于其中的气体分子进行反应,得到脱硫后烟气和脱硫液;所述吸附催化剂固体床层负载的吸附催化剂为硫化物吸附催化剂。
 - C、脱硫液经固液分离后得到清液和固相;
 - D、将所述清液的一部分返回脱硫塔对吸附催化剂固体床层进行冲洗,使所述吸附催化剂固体床层再生;另一部分清液补碱调整pH后送入脱硫塔作为碱液循环使用;
 - E、气液分离去除所述脱硫后烟气中的液相,得到排放气。
2. 根据权利要求1所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:所述硫化物吸附催化剂为拟薄水铝石吸附催化剂。
3. 根据权利要求2所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:所述拟薄水铝石吸附催化剂是以拟薄水铝石为骨架,铝镁硅酸盐为辅料进行焙烧后,经浸染负载CuO、LiO、RuO₂而制成。
4. 根据权利要求1所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:步骤A中所述对烟道气进行预处理降温的具体方法为:使用碱性喷洗水对烟道气进行喷洗降温。
5. 根据权利要求1所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:步骤C中所述的固液分离方法具体为:对脱离液依次进行絮凝沉降、压滤,从而实现固液分离。
6. 根据权利要求1所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:所述碱液为氢氧化钙溶液。
7. 根据权利要求6所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:将步骤C中得到的固相进行填埋处理。
8. 根据权利要求1所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:步骤B的脱硫压力为-3~30kPa。
9. 根据权利要求1~8中任一权利要求所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:步骤E中所述气液分离的方法具体为:将脱硫后烟气通入气液分离器冷凝分离出其中液相。
10. 根据权利要求9所述的烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,其特征在于:所述气液分离器中设置有用于捕集气相中粉尘的粉尘捕集装置。

烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业尾气处理方法,尤其是一种烟道气脱硫方法。

背景技术

[0002] 二氧化硫排放指标随着环保要求提高,烟道气脱二氧化硫、三氧化硫、氟氯气体(HF、HCl、Cl₂等)难以达到排放指标,能达到排放指标的技术运行成本、投资都高。因烟道气流量大、压力低、成分复杂、腐蚀性等特点,现有技术基本上是化学方法脱除二氧化硫(双碱法)。

[0003] 具体操作过程中通常是将配制好的碱液通过喷射或喷雾的方式进入脱硫装置中与二氧化硫、三氧化硫等气体反应生成CaSO₃、CaSO₄等对应的固相物从而实现脱硫。但是由于该方案中碱液与二氧化硫等气体的接触时间短,分子间接触面积小,因此难以实现深度脱硫。

[0004] 另一种方法是采用活性炭、煤制脱硫剂、沸石等吸附剂对二氧化硫进行吸附脱硫,其原理是利用吸附剂对二氧化硫等气体的吸附作用来对二氧化硫等进行吸附,避免这些有害气体排入大气。

[0005] 该方法的缺陷是由于吸附剂对二氧化硫等气体的吸附能力有限,经过一段时间后吸附能力会逐渐下降,为保证处理质量必须频繁更换吸附剂,难以实现连续生产,且工艺操作非常麻烦。

发明内容

[0006] 为实现烟道气中二氧化硫气体的深度脱硫,并简化生产工艺,本发明提供了一种烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法。

[0007] 本发明所采用的技术方案是:烟道气吸附催化反应高精度脱硫方法,包括以下步骤:

[0008] A、对烟道气进行预处理降温,得到降温后烟道气;

[0009] B、将降温后烟道气通入脱硫塔,使降温后烟道气流经设置在脱硫塔中的吸附催化剂固体床层;然后向脱硫塔中通入碱液,使碱液流经所述吸附催化剂固体床层与吸附于其中的气体分子进行反应,得到脱硫后烟气和脱硫液;所述吸附催化剂固体床层负载的吸附催化剂为硫化物吸附催化剂;

[0010] C、脱硫液经固液分离后得到清液和固相;

[0011] D、将所述清液的一部分返回脱硫塔对吸附催化剂固体床层进行冲洗,使所述吸附催化剂固体床层再生;另一部分清液补碱调整pH后送入脱硫塔作为碱液循环使用;

[0012] E、气液分离去除所述脱硫后烟气中的液相,得到排放气。

[0013] 由于本发明的吸附催化剂具有大量微孔,当烟道气经过吸附催化剂固体床层时,吸附催化剂选择性强烈吸附SO₂,使SO₂积聚在吸附剂上;浓缩SO₂在吸附剂上改变了SO₂的传质方式,在微孔表面与碱液进行反应,使反应环境发生变化,由原来气体与液体接触环境进

行的酸碱反应,改为在吸附催化剂微孔内进行,即在固定床层内进行,优化了传质渠道,达到了酸碱分子接触深度的环境;由于吸附催化剂比表面积相对于原来气体与液体直接接触的面积发生了几何级数的增长,可把烟道气中SO₂几乎能全部固化在吸附催化剂内,碱液与酸气是在微孔内进行单纯的酸碱反应,其平衡分压极高,反应极为彻底,从而解决了现有技术气液接触反应不彻底的技术问题,显著提高脱硫烟气合格率。同时由于吸附剂催化剂还具有催化功能,提高了酸碱反应速度,提高了反应效率。

[0014] 根据上述原理描述本领域技术人员容易理解,本发明所述的“硫化物吸附催化剂”指的是至少对烟道气中的硫化物即二氧化硫具有吸附作用的固体物,更佳的是能够催化SO₂与碱液的反应。

[0015] 本发明最佳使用拟薄水铝石吸附催化剂,拟薄水铝石是含水量大于薄水铝石而晶粒粒径小于薄水铝石的铝氧化合物。拟薄水铝石胶溶后具有良好的粘结性能,热处理可以生成含丰富孔结构的 γ -Al₂O₃,其对烟道气中的SO₂具有较好的吸附作用。

[0016] 更佳的,所述拟薄水铝石吸附催化剂是以拟薄水铝石为骨架,铝镁硅酸盐为辅料进行焙烧后,经浸染负载CuO、LiO、RuO₂而制成。本发明提供的该吸附催化剂能够选择性强吸附烟道气中的SO₂、SO₃、HCl、HF等气体,并对酸解反应能够产生催化作用。对深度脱除硫、脱氟氯具有显著促进效果。

[0017] 另一方面,该反应所得到的脱硫液通过固液分离后的到的清液返回脱硫塔对吸附催化剂固体床层进行冲洗,可使所述吸附催化剂固体床层再生,该方案可通过自动控制系统控制自动冲洗再生的频率,保证吸附催化剂活性,避免了频繁更换吸附催化剂的技术问题,大大简化了工艺,降低了生产成本。

[0018] 作为本发明的进一步改进,步骤A中所述对烟道气进行预处理降温的具体方法为:使用碱性喷洗水对烟道气进行喷洗降温。预处理降温的目的是使高温烟道气温度降低至脱硫所需的工艺温度30~70℃,因此本领域技术人员可选用各种降温方法来实现这一目的,优选采用本方案的降温方法,因为采用碱性水喷洗烟道气降温为直接接触降温,热效率高,能耗低;且采用碱性水喷洗会有一个初步脱硫的过程;且由于水与氟、氯溶解比为1:500,碱性水还可以和烟道气中的HF、HCl等气体反应,可达到高精度脱除氟、氯效果;烟气中烟尘经过喷洗后也会留在浆液中,绝大部分通过浆液循环系统而沉淀。换热后的碱性水经冷却设备冷却后又可以再循环使用。该方案中碱性喷洗水的pH宜控制在6~9,温度宜控制在25~70℃。

[0019] 作为本发明的进一步改进,步骤A中所述的固液分离方法具体为:对脱离液依次进行絮凝沉降、压滤,从而实现固液分离。所采用的絮凝剂可以选择PAC、聚丙烯酰胺(PAM)等。

[0020] 作为本发明的进一步改进,所述碱液为氢氧化钙溶液,氢氧化钙溶液的Ca(OH)₂质量浓度宜控制在0.005~15%。更佳的,将步骤C中得到的固相进行填埋处理。氢氧化钙溶液与烟气中二氧化硫、三氧化硫的反应产物是亚硫酸钙和硫酸钙,其为无害化中性盐,可直接进行填埋处理,该方案可避免有害固废排放的问题。

[0021] 作为本发明的进一步改进,步骤B的脱硫压力为-3~30kPa。

[0022] 作为本发明的进一步改进,步骤E中所述气液分离的方法具体为:将脱硫后烟气通入气液分离器冷凝分离出其中液相;更佳的,所述气液分离器中设置有用于捕集气相中粉尘的粉尘捕集装置。虽然经过碱液喷淋处理后烟气中烟尘会留在浆液中,绝大部分通过浆

液循环系统而沉淀,但仍然难以避免存在极少的逃逸粉尘。可在气液分离器中设置用于捕集气相中粉尘的粉尘捕集装置进行进一步捕集。粉尘捕集装置可以采用丝状滤网。

[0023] 本发明的有益效果是:1)解决了现有技术气液接触反应不彻底的技术问题,显著提高脱硫烟气合格率;同时由于吸附剂催化剂还具有催化功能,提高了酸碱反应速度,及提高了反应效率。实验表明,脱硫后的气体,二氧化硫含量可以降低至 $0\sim 35\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0024] 2)由于吸附催化剂对二氧化硫、氢氧化钙有很好的吸附催化反应功能,解决了大流量烟道气常压下浓缩二氧化硫的问题,同时又能在与碱反应,起到强烈的催化作用。正因如此,处理烟道气流量可在 $10\sim 10000000\text{Nm}^3/\text{h}$ 内进行。

[0025] 3)由于吸附催化剂对二氧化硫、氢氧化钙有很好的吸附催化反应功能,反馈到工程处理烟道气或其它含有二氧化硫的尾气时,可处理二氧化硫的浓度在 $50\sim 10000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的烟道气。

[0026] 4)吸附催化剂抗干扰性极强,使用稳定极高,不但可以处理窑炉烟道气,而且更能适应燃煤形成的烟道气;还能适应冶金、化工、电力等行业中形成含有二氧化硫的尾气处理。

[0027] 5)该反应所得到的脱硫液通过固液分离后的到的清液返回脱硫塔对吸附催化剂固体床层进行冲洗,可使所述吸附催化剂固体床层再生,该方案可通过自动控制系统控制自动冲洗再生的频率,保证吸附催化剂活性,避免了频繁更换吸附催化剂的技术问题,大大简化了工艺,降低了生产成本。

附图说明

[0028] 图1是本发明的设备流程图。

[0029] 图中标记为:1-脱硫塔,101-雾化喷嘴,102-冲洗喷头,103-吸附催化剂固体床层,2-气液分离器,201-粉尘捕集装置,3-引风机,4-净化槽,5-喷洗泵,6-配液罐,7-碱液泵,8-循环冷却泵。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0031] 采用图1所示的装置处理烟道气,烟道气规格如表1所示:

[0032] 表1:烟道气规格

| 项目 | 指标 |
|--|--------|
| 压力 | -300Pa |
| 温度 | 180℃ |
| O ₂ | 6.01% |
| [0033] N ₂ | 73.98% |
| Ar | 0.94% |
| CO ₂ | 6.36% |
| H ₂ O | 12.71% |
| SO ₂ 含量: 480mg/m ³ | |

[0034] 实施例一:

[0035] 按照如下步骤处理上述烟道气:

[0036] S1、来自烟气总管的烟道气在引风机3的作用下进入烟气管道,烟道气流量为3500m³/h。同时通过循环冷却泵8泵送配制好的碱性喷淋水至烟气管道中喷淋冷却高温烟气,使烟气降温,并同时完成初步脱硫和粉尘捕集的过程。测得进入脱硫塔之前烟气温度降至58℃。

[0037] S2、烟道气减温后,进入脱硫塔,而脱硫塔设置有吸附催化剂固体床层103,所述吸附催化剂固体床层103填充的吸附催化剂是以拟薄水铝石为骨架,铝镁硅酸盐为辅料进行焙烧后,经浸染负载CuO、LiO、RuO₂而制成,烟道气从塔下部进入,经过1~15层的固体床层,其中二氧化硫被选择吸附下来。

[0038] S3、利用碱液泵7将配制好的Ca(OH)₂质量浓度为12%的碱液泵送至雾化喷嘴101,碱液升压至0.8Mpa,通过雾化喷嘴101上而下经过脱硫塔2,经过吸附催化剂固体床层103时,碱液中的氢氧化钙与浓缩在吸附剂内的二氧化硫在催化剂的作用下进行反应,生成亚硫酸钙。

[0039] S4、反应产生的液相为脱硫液,脱硫液从脱硫塔下部出口进入净化槽4,在PAC絮凝剂的作用下生成亚硫酸钙沉淀,经压滤后排放进行填埋处理。

[0040] S5、压滤产生的清液进入配液罐6中补加固体氢氧化钙补碱后再通过碱液泵7返回脱硫塔2循环使用。

[0041] S6、当控制系统检测到吸附催化剂固体床层103需要冲洗再生时(控制方式可根据吸附时间设置),自动启用喷洗泵5将净化槽4中产生的一部分清液送至冲洗喷头102,用于冲洗吸附催化剂固体床层103。

[0042] S7、脱硫反应产生的气相为脱硫后烟气,脱硫后烟气在在引风机3的作用下进入气液分离器2,在气液分离器2中脱硫后烟气中的液相被冷凝后进入净化槽4,气相经过粉尘捕集装置201进一步捕集粉尘后得到排放气。对排放气的SO₂浓度进行检测,结果见表2。

[0043] 实施例二:

[0044] 按照如下步骤处理上述烟道气:

[0045] S1、来自烟气总管的烟道气在引风机3的作用下进入烟气管道,烟道气流量为

8600m³/h。同时通过循环冷却泵8泵送配制好的碱性喷淋水至烟气管道中喷淋冷却高温烟气,使烟气降温,并同时完成初步脱硫和粉尘捕集的过程。测得进入脱硫塔之前烟气温度降至62℃。

[0046] S2、烟道气减温后,进入脱硫塔,而脱硫塔设置有吸附催化剂固体床层103,所述吸附催化剂固体床层103填充的吸附催化剂是以拟薄水铝石为骨架,铝镁硅酸盐为辅料进行焙烧后,经浸染负载CuO、LiO、RuO₂而制成,烟道气从塔下部进入,经过1~15层的固体床层,其中二氧化硫被选择吸附下来。

[0047] S3、利用碱液泵7将配制好的Ca(OH)₂质量浓度为10%的碱液泵送至雾化喷嘴101,碱液升压至0.2Mpa,通过雾化喷嘴101上而下经过脱硫塔2,经过吸附催化剂固体床层103时,碱液中的氢氧化钙与浓缩在吸附剂内的二氧化硫在催化剂的作用下进行反应,生成亚硫酸钙。

[0048] S4、反应产生的液相为脱硫液,脱硫液从脱硫塔下部出口进入净化槽4,在聚丙烯酰胺(PAM)阳离子絮凝剂的作用下生成亚硫酸钙沉淀,经压滤后排放进行填埋处理。

[0049] S5、压滤产生的清液进入配液罐6中补加固体氢氧化钙补碱后再通过碱液泵7返回脱硫塔2循环使用。

[0050] S6、当控制系统检测到吸附催化剂固体床层103需要冲洗再生时(控制方式可根据吸附时间设置),自动启用喷洗泵5将净化槽4中产生的一部分清液送至冲洗喷头102,用于冲洗吸附催化剂固体床层103。

[0051] S7、脱硫反应产生的气相为脱硫后烟气,脱硫后烟气在在引风机3的作用下进入气液分离器2,在气液分离器2中脱硫后烟气中的液相被冷凝后进入净化槽4,气相经过粉尘捕集装置201进一步捕集粉尘后得到排放气。对排放气的SO₂浓度进行检测,结果见表2。

[0052] 实施例三:

[0053] 按照如下步骤处理上述烟道气:

[0054] S1、来自烟气总管的烟道气在引风机3的作用下进入烟气管道,烟道气流量为11200m³/h。同时通过循环冷却泵8泵送配制好的碱性喷淋水至烟气管道中喷淋冷却高温烟气,使烟气降温,并同时完成初步脱硫和粉尘捕集的过程。测得进入脱硫塔之前烟气温度降至57℃。

[0055] S2、烟道气减温后,进入脱硫塔,而脱硫塔设置有吸附催化剂固体床层103,所述吸附催化剂固体床层103填充的吸附催化剂是以拟薄水铝石为骨架,铝镁硅酸盐为辅料进行焙烧后,经浸染负载CuO、LiO、RuO₂而制成,烟道气从塔下部进入,经过1~15层的固体床层,其中二氧化硫被选择吸附下来。

[0056] S3、利用碱液泵7将配制好的Ca(OH)₂质量浓度为15%的碱液泵送至雾化喷嘴101,碱液升压至0.1Mpa,通过雾化喷嘴101上而下经过脱硫塔2,经过吸附催化剂固体床层103时,碱液中的氢氧化钙与浓缩在吸附剂内的二氧化硫在催化剂的作用下进行反应,生成亚硫酸钙。

[0057] S4、反应产生的液相为脱硫液,脱硫液从脱硫塔下部出口进入净化槽4,在PAM絮凝剂的作用下生成亚硫酸钙沉淀,经压滤后排放进行填埋处理。

[0058] S5、压滤产生的清液进入配液罐6中补加固体氢氧化钙补碱后再通过碱液泵7返回脱硫塔2循环使用。

[0059] S6、当控制系统检测到吸附催化剂固体床层103需要冲洗再生时(控制方式可根据吸附时间设置),自动启用喷洗泵5将净化槽4中产生的一部分清液送至冲洗喷头102,用于冲洗吸附催化剂固体床层103。

[0060] S7、脱硫反应产生的气相为脱硫后烟气,脱硫后烟气在在引风机3的作用下进入气液分离器2,在气液分离器2中脱硫后烟气中的液相被冷凝后进入净化槽4,气相经过粉尘捕集装置201进一步捕集粉尘后得到排放气。对排放气的SO₂浓度进行检测,结果见表2。

[0061] 对比例一:

[0062] 该对比例为实施例三的对比例,按照与实施例三相同的实验条件进行,其区别仅在于:脱硫塔1中未设置吸附催化剂固体床层103。对该对比例得到的排放气的SO₂浓度进行检测,结果见表2。

[0063] 表2:残余SO₂浓度检测结果表

[0064]

| 项目 | 残余SO ₂ 浓度 (mg/Nm ³) |
|------|--|
| 实施例一 | 2.1 |
| 实施例二 | 2.6 |
| 实施例三 | 4.2 |
| 对比例一 | 37.8 |

