



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104857838 A

(43) 申请公布日 2015.08.26

(21) 申请号 201510260064. X

B01D 53/50(2006.01)

(22) 申请日 2015.05.20

B01D 53/96(2006.01)

(66) 本国优先权数据

201510166499.8 2015.04.09 CN

(71) 申请人 北京廷润膜技术开发有限公司

地址 101102 北京市通州区中关村科技园金桥科技产业基地景盛中街2号4号楼一层

(72)发明人 葛道才 郭雄军 刘芬

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 刘徐红

(51) Int. Cl.

B01D 53/80(2006.01)

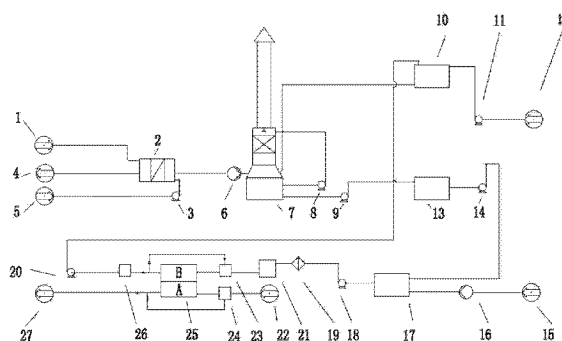
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种双极膜电渗析烟气脱硫系统和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种双极膜电渗析烟气脱硫系统和方法,属于环保技术领域。该系统主要包括烟气冷却装置、脱硫塔、脱硫剂储罐、缓冲罐、氧化池、盐水储罐、盐水箱、酸水箱、双极膜电渗析器和碱液储罐,烟气冷却装置、脱硫塔、缓冲罐、氧化池、盐水储罐和盐水箱依次串连,盐水箱通过双极膜电渗析器的碱室与碱液储罐连接,碱液储罐与脱硫剂储罐连接,脱硫剂储罐与脱硫塔连接,酸水箱与双极膜电渗析器的酸室连接。本发明采用烟气换热器对烟气进行冷却,回收烟气中的余热;脱硫剂经过双极膜电渗析再生后循环利用,减少了脱硫剂使用,避免脱硫产物的二次污染,降低运行费用;烟气中二氧化硫通过本方法脱硫最终转变成硫酸溶液,实现了硫资源的综合利用。



1. 一种双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:主要包括烟气冷却装置、脱硫塔、脱硫剂储罐、缓冲罐、氧化池、盐水储罐、盐水箱、酸水箱、双极膜电渗析器和碱液储罐,所述的烟气冷却装置、脱硫塔、缓冲罐、氧化池、盐水储罐和盐水箱依次串连,所述的盐水箱通过双极膜电渗析器的碱室与碱液储罐连接,所述的碱液储罐与脱硫剂储罐连接,所述的脱硫剂储罐与脱硫塔连接,所述的酸水箱与双极膜电渗析器的酸室连接。

2. 根据权利要求1所述的双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:所述的烟气冷却装置为气液换热方式,冷媒介质为自来水。

3. 根据权利要求1所述的双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:所述的脱硫塔包括浆池区、填料区、喷淋区和除雾区。

4. 根据权利要求1所述的双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:所述的氧化池与盐水储罐之间还设置过滤器。

5. 根据权利要求4所述的双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:所述的过滤器的过滤精度为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:所述的双极膜电渗析器为双极膜/阴膜的二隔室结构。

7. 根据权利要求6所述的双极膜电渗析烟气脱硫系统,其特征在于:所述的双极膜和阴膜均为均相膜。

8. 一种双极膜电渗析烟气脱硫方法,包含以下步骤:

A 烟气余热回收:除尘后的烟气首先经过烟气冷却装置,与自来水换热,温度降至 $40 \sim 70^\circ\text{C}$;

B 烟气吸收:冷却后的烟气经风机进入脱硫塔,脱硫塔包括浆池区、填料区、喷淋区和除雾区,烟气垂直向上穿过填料区,脱硫剂经循环泵通入脱硫塔上部从喷淋管的喷嘴喷出,均匀的分散在填料区中填料表面上,与烟气逆流接触吸收其中的二氧化硫,反应生成的亚硫酸钠溶液,汇集到位于脱硫塔底部的浆池区,继续循环喷淋,直至吸收液的pH值达到 $2 \sim 7$ 排出;脱硫后的烟气经除雾区去除液滴后,通过烟道排入大气;

C 吸收液预处理:脱硫塔浆池区的吸收液排出后,储存在缓冲罐中,再通入氧化池,氧化池采用空气对吸收液中的亚硫酸根进行氧化,氧化后吸收液转变成为硫酸钠溶液,经过滤器过滤进入双极膜电渗析系统的盐水储罐中;

D 双极膜电渗析再生碱:盐水储罐中的硫酸钠溶液通入到双极膜电渗析系统中的盐水箱,再进入双极膜电渗析器的碱室,双极膜电渗析器采用双极膜/阴膜的二隔室结构,硫酸钠在碱室中转变为氢氧化钠,达到一定浓度后排入碱液储罐中,而双极膜电渗析器的酸室初始通入纯水,在运行过程中逐渐产生硫酸,达到一定浓度后排出,然后补充纯水;

E 再生碱的循环利用:碱液储罐中的碱液输送到脱硫剂储罐作为脱硫剂使用。

9. 根据权利要求8所述的双极膜电渗析烟气脱硫方法,其特征在于:初始脱硫剂为氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠溶液中的一种或两种的组合,脱硫剂的质量百分浓度为 $3 \sim 8\%$ 。

10. 根据权利要求8所述的双极膜电渗析烟气脱硫方法,其特征在于:烟气出口平均含硫量在 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。

一种双极膜电渗析烟气脱硫系统和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烟气脱硫工艺,特别是一种双极膜电渗析烟气脱硫系统和方法,属于环保技术领域。

背景技术

[0002] 目前,在我国能源资源结构中,煤炭占主导地位。燃煤排放的二氧化硫是主要的污染物,连续十多年超过 2000 万吨,居世界首位。二氧化硫是造成酸雨的一个主要原因,酸雨会使得森林枯萎,土壤和湖泊酸化,农作物减产,金属和建筑材料被腐蚀。因此将烟气中的二氧化硫进行回收利用具有十分重要的意义。

[0003] 烟气脱硫是控制二氧化硫排放和酸雨污染的最有效、最主要的技术手段。世界各国研究开发的烟气脱硫技术上百种,但商业应用的不超过 20 种。在国内,烟气脱硫技术应用最广的是钙法,其次是钠法和氨法。

[0004] 钙法以石灰/石灰石为脱硫剂,按有无液相介入,又可以分为湿法,半干法和干法。湿法脱硫技术成熟,脱硫效率高,运行可靠,操作简单,但脱硫产物的处理比较麻烦,占地面积和投资较大;干法、半干法的脱硫产物为干粉状,处理容易,工艺较简单,投资一般低于传统湿法,但用石灰(石灰石)做脱硫剂的干法、半干法的 Ca/S 比高,脱硫效率和脱硫剂的利用率低,调峰能力差,脱硫后的产物同样难以处理。

[0005] 钠法以氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠等钠碱为脱硫剂,钠碱对二氧化硫的吸收速率比钙碱快,所需要的液气比低很多,可以节省动力消耗,而且系统内所有化合物均是溶液状态,可以避免设备和管道的结垢与堵塞问题;但由于钠碱价格较贵,如果钠碱在系统内不能再生,会导致运行费用高,并且产生高浓度含盐废水,其排放同样会对环境造成影响。

[0006] 氨法以合成氨为脱硫剂,气相条件下氨、水和二氧化硫迅速反应,产物是硫酸铵,可用作化肥,无二次污染。但是脱硫系统温度高,造成氨逃逸;另外脱硫产物有一部分是气溶胶状态的不稳定的亚铵盐,回收十分困难,氨法的经济性不能体现,排空后又会有部分分解成二氧化硫,形成二次污染。

[0007] 美国专利 US4082835 和 US4107015 公开了多种以双极膜电渗析技术为基础的烟气脱硫技术。该技术包括:(1) 采用钠碱(NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_3)作为脱硫剂,吸收烟气中 SO_2 ,饱和后为亚硫酸氢钠 NaHSO_3 ;(2) 吸收饱和液通入一个双极膜电渗析(双极膜/阳膜组合或双极膜/阳膜/阴膜组合)中,产生两股水流,一股富含亚硫酸,一股富含钠碱;(3) 富含亚硫酸的水流进入减压蒸馏装置,产生高纯 SO_2 气体,储存用作他用;(4) 富含钠碱的水流和减压蒸馏的部分残液返回钠碱储液罐,继续吸收烟气中 SO_2 ;(5) 减压蒸馏的另一部分残液进入蒸汽蒸发装置,产生含 SO_2 蒸汽为减压蒸馏装置提供热源并一起回收 SO_2 ,残液多次蒸发后将系统中的硫酸钠富集,最后排出整个系统。另外美国专利 US4629545 也公开了一种双极膜电渗析烟气脱硫方法,与上述两个专利不同的是:吸收饱和液先经过预热后进入减压蒸馏装置,减压蒸馏后的残液一部分进入双极膜电渗析制取酸和碱。这些方法使用钠碱吸收烟气中二氧化硫,吸收效率高,调峰能力强;同时能再生吸收液,碱得到

循环利用,节省原料的使用;二氧化硫得到富集,产生一定的经济价值;但是还存在以下缺点:(1) 烟气的热量没有很好的利用;(2) 系统需要使用蒸汽,对设备要求更高,同时增加运行费用;(3) 系统产生的高浓硫酸钠废水最后外排,造成二次污染;(4) 外排硫酸钠造成钠损失,需要额外补充钠碱维持系统正常运行,增加运行费用;(5) 烟气中氧含量过高严重影响系统正常运行。

发明内容

[0008] 为了避免上述脱硫技术工艺中存在的缺点和不足之处,本发明设计了双极膜电渗析烟气脱硫工艺,本发明具有工艺流程简洁,脱硫效率高,脱硫剂能够循环利用,SO₂能够综合利用,避免二次污染,烟气余热回收综合利用等优点。

[0009] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0010] 一种双极膜电渗析烟气脱硫系统,该系统主要包括烟气冷却装置、脱硫塔、脱硫剂储罐、缓冲罐、氧化池、盐水储罐、盐水箱、酸水箱、双极膜电渗析器和碱液储罐等,所述的烟气冷却装置、脱硫塔、缓冲罐、氧化池、盐水储罐和盐水箱依次串连,所述的盐水箱通过双极膜电渗析器的碱室与碱液储罐连接,所述的碱液储罐与脱硫剂储罐连接,所述的脱硫剂储罐与脱硫塔连接,所述的酸水箱与双极膜电渗析器的酸室连接。

[0011] 所述的烟气冷却装置为气液换热方式,冷媒介质为常温自来水。该烟气冷却装置还包括清水泵和清水管道。

[0012] 所述的脱硫塔包括浆池区、填料区、喷淋区和除雾区,具有循环喷淋功能。

[0013] 所述的氧化池与盐水储罐之间还设置过滤器;所述的过滤器过滤精度为 0.5 ~ 10 μm。

[0014] 所述的双极膜电渗析器为双极膜/阴膜的二隔室结构,双极膜电渗析器中双极膜、阴膜均为均相膜。

[0015] 一种双极膜电渗析烟气脱硫方法,包含以下步骤:

[0016] A 烟气余热回收:除尘后的烟气首先经过烟气冷却装置,与自来水换热,温度降至 40 ~ 70℃;

[0017] B 烟气吸收:冷却后的烟气经风机进入脱硫塔,脱硫塔包括浆池区、填料区、喷淋区和除雾区,烟气垂直向上穿过填料区,脱硫剂经循环泵通入脱硫塔上部从喷淋管的喷嘴喷出,均匀分散在填料区中填料表面上,与烟气逆流接触吸收其中的二氧化硫,反应生成亚硫酸钠,汇集到位于脱硫塔底部的浆池区,继续循环喷淋,直至吸收液的 pH 值达到 2 ~ 7 排出;脱硫后的烟气经除雾区去除液滴后,通过烟道排入大气,烟气出口平均含硫量控制在 100mg/m³以下;

[0018] C 吸收液预处理:脱硫塔浆池区的吸收液排出后,储存在缓冲罐中,再通入氧化池,氧化池采用空气对吸收液中的亚硫酸根进行氧化,氧化后吸收液转变成为硫酸钠溶液,该硫酸钠溶液经过过滤器过滤进入双极膜电渗析系统的盐水储罐中;

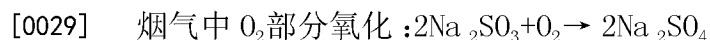
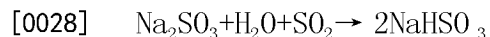
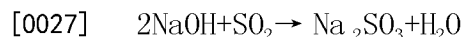
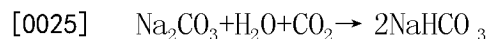
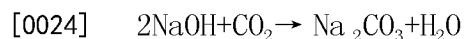
[0019] D 双极膜电渗析再生碱:盐水储罐中的硫酸钠溶液通入到双极膜电渗析系统中的盐水箱,再进入双极膜电渗析器的碱室,双极膜电渗析器采用双极膜/阴膜的二隔室结构,硫酸钠在碱室中转变为氢氧化钠,达到一定浓度后排入碱液储罐中,而双极膜电渗析器的酸室初始通入纯水,在运行过程中逐渐产生硫酸,达到一定浓度后排出,然后补充纯水;

[0020] E 再生碱的循环利用：碱液储罐中的碱液输送到脱硫剂储罐作为脱硫剂使用，用于吸收塔烟气脱硫。

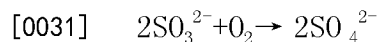
[0021] 初始脱硫剂可以使用氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠溶液中的一种或任两种任一比例的搭配组合，脱硫剂的质量百分浓度为 3 ~ 8%。

[0022] 本发明各步骤涉及的化学反应过程：

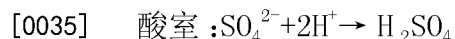
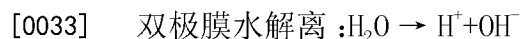
[0023] 步骤 B 烟气吸收过程中，吸收液吸收烟气中的酸性气体，吸收液的 pH 值是逐渐降低的，化学反应方程如下：



[0030] 步骤 C 预处理阶段，氧化池中通压缩空气强制氧化，化学反应如下：



[0032] 步骤 D 双极膜电渗析再生碱过程，化学反应如下：



[0036] 本发明具有以下优点：

[0037] 1、采用烟气换热器对烟气进行冷却，回收烟气中的余热。

[0038] 2、使用钠碱作为脱硫剂，吸收效率高，脱硫塔液气比低，节省动力消耗，脱硫产物都保持在溶液，可以避免设备与管道的结垢与堵塞问题。

[0039] 3、采用双极膜电渗析对脱硫产物进行再生，脱硫剂循环利用，减少了脱硫剂使用，避免脱硫产物的二次污染，降低运行费用。

[0040] 4、烟气中二氧化硫通过本发明方法脱硫最终转变成硫酸溶液，可用于离子交换树脂再生，钢铁清洗等方面，产生一定的经济价值，实现了硫资源的综合利用。

附图说明

[0041] 图 1 是双极膜电渗析烟气脱硫系统示意图和工艺流程图。

[0042] 主要附图标记说明：

- | | |
|---------------|----------|
| [0043] 1 除尘烟气 | 2 烟气冷却装置 |
| [0044] 3 清水泵 | 4 升温后自来水 |
| [0045] 5 自来水 | 6 风机 |
| [0046] 7 脱硫塔 | 8 循环泵 |
| [0047] 9 回收液泵 | 10 脱硫剂储罐 |
| [0048] 11 碱液泵 | 12 脱硫剂 |
| [0049] 13 缓冲罐 | 14 输水泵 |
| [0050] 15 空气 | 16 空压机 |

[0051]	17 氧化池	18 输水泵
[0052]	19 过滤器	20 输碱泵
[0053]	21 盐水储罐	22 纯水
[0054]	23 盐水箱	24 酸水箱
[0055]	25 双极膜电渗析器	26 碱液储罐
[0056]	27 酸出水管	

具体实施方式

[0057] 下面结合附图对本发明作进一步说明。

[0058] 如图 1 所示,本发明的双极膜电渗析烟气脱硫系统,主要包括烟气冷却装置 2、脱硫塔 7、脱硫剂储罐 10、缓冲罐 13、氧化池 17、盐水储罐 21、盐水箱 23、酸水箱 24、双极膜电渗析器 25、碱液储罐 26、过滤器 19、风机 6、泵和管道等,烟气冷却装置 2、脱硫塔 7、缓冲罐 13、氧化池 17、盐水储罐 21 和盐水箱 23 依次串连,盐水箱 23 通过双极膜电渗析器 25 的碱室与碱液储罐 26 连接,碱液储罐 26 与脱硫剂储罐 10 连接,脱硫剂储罐 10 与脱硫塔 7 连接,酸水箱 24 与双极膜电渗析器 25 的酸室连接。

[0059] 烟气冷却装置 2 为气液换热方式,采用常温自来水为冷媒介质。烟气冷却装置 2 还包括清水泵 3 和清水管道。

[0060] 脱硫塔 7 由下到上包括浆池区、填料区、喷淋区和除雾区,具有循环喷淋功能。

[0061] 氧化池 17 与盐水储罐 21 之间还设置过滤器 19,过滤器 19 过滤精度为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0062] 双极膜电渗析器 25 采用双极膜 / 阴膜的二隔室结构,双极膜电渗析器 25 中双极膜、阴膜均使用均相膜。

[0063] 本发明的双极膜电渗析烟气脱硫方法,包括以下步骤:

[0064] A 烟气余热回收:除尘烟气 1 首先进入烟气冷却装置 2,除尘烟气 1 经过烟气冷却装置 2 将温度降至 $40 \sim 70^\circ\text{C}$,烟气冷却装置 2 是气液换热,采用常温自来水 5 为冷媒介质,自来水 5 通过清水泵 3 经管道进入烟气冷却装置 2,经过与除尘烟气 1 换热后得到升温后自来水 4,升温后的自来水 4 用作他用;

[0065] B 烟气吸收:冷却后的除尘烟气 1 经风机 6 进入脱硫塔 7,脱硫塔 7 分为浆池区,填料区,喷淋区和除雾区,除尘烟气 1 从底部垂直向上穿过填料区,脱硫剂 12 经碱液泵 11 进入脱硫剂储罐 10,脱硫剂 12 经循环泵 8 通入脱硫塔 7 上部从喷淋管的喷嘴喷出,均匀分散在填料区中填料表面上,与烟气逆流接触吸收其中的二氧化硫,反应生成亚硫酸钠,汇集到位于脱硫塔 7 底部的浆池区,经循环泵 8 继续循环喷淋,直至吸收液的 pH 值达到 $2 \sim 7$ 排出;脱硫后的烟气经除雾区去除烟气中夹带的液滴后,通过烟道送至烟囱排入大气,烟气出口平均含硫量控制在 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。

[0066] C 吸收液预处理:脱硫塔 7 浆池区的吸收液达到排出要求后,经回收液泵 9 储存在缓冲罐 13 中,经输水泵 14 再通入氧化池 17,通过空压机 16 将空气 15 输送到氧化池 17 中,氧化池 17 采用空气对吸收液中的亚硫酸根进行氧化,氧化后吸收液转变成为硫酸钠溶液,该硫酸钠溶液经输水泵 18 和过滤器 19 过滤,去除其中的杂质,进入双极膜电渗析系统的缓冲罐 21 中;

[0067] D 双极膜电渗析再生碱 :缓冲储罐 21 中的硫酸钠溶液通入到双极膜电渗析系统中的盐水箱 23,再进入双极膜电渗析器 25 的碱室,双极膜电渗析器 25 采用双极膜 / 阴膜的二隔室结构,双极膜电渗析器 25 工作时,碱室和酸室分别独立循环操作,碱室中,硫酸根离子在电场力作用下通过阴膜进入酸室,而双极膜产生的氢氧根离子与钠离子结合产生氢氧化钠 ;酸室中,从碱室过来的硫酸根离子与双极膜产生的氢离子结合生成了硫酸。硫酸钠溶液在碱室中逐渐转变为氢氧化钠,氢氧化钠达到一定浓度就排到碱液储罐 26 中 ;而双极膜电渗析器 25 的酸室初始经酸水箱 24 通入纯水 22 循环运行,在运行过程中酸水箱 24 里硫酸浓度逐渐升高,达到一定浓度经酸出水管 27 排出,然后补充纯水 22 ;

[0068] E 再生碱的循环利用 :碱液储罐 26 中的碱液经输碱泵 20 输送到脱硫剂储罐 10 作为脱硫剂 12 使用,用于脱硫塔 7 烟气脱硫。

[0069] 下面具体阐述本发明方法进行烟气脱硫及脱硫剂再生循环利用实施过程和数据。

[0070] 采用本发明的上述步骤实施烟气脱硫。

[0071] 烟气条件 :

[0072]

	脱硫前	脱硫后
烟气量 km^3/h	1.72	
温度 $^{\circ}\text{C}$	110 ~ 100	75
SO_2 含量 mg/m^3	350 ~ 500	0
O_2 含量 %	11.62	11.3

[0073] 脱硫塔运行参数 :初始脱硫剂氢氧化钠浓度为 32g/L,使用量为 600L,填料高 0.45m,喷淋量为 $15\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0074] 脱硫塔中脱硫液 pH 值变化情况 :

[0075]

时间 h	0	4	8	12	16	20	24	28	32.5	33.5	35	37
pH	13.3	9.0	9.0	9.0	8.9	8.8	8.6	8.5	7.8	7.4	7.0	6.5

[0076] 脱硫后的液体 (硫酸钠溶液) 经过 1 微米和 0.25 微米过滤后进入双极膜电渗析系统。

[0077] 双极膜电渗析系统配置 :膜堆规格 $400 \times 800\text{mm}$,50 组双极膜 / 阴膜。

[0078] 操作参数 :酸室和碱室流量 600L/h,极室流量 230L/h,压力均为 0.02MPa,

[0079] 膜堆施加 DC70 ~ 90V,85A,恒电流操作。

[0080] 盐水箱溶液体积约为 250L,硫酸根浓度为 39g/L,经双极膜电渗析连续循环运行 110min,碱浓度达到 29g/L 排出至碱液储罐存储,最后输送至脱硫剂储罐中 ;盐水箱再从缓冲罐中补充硫酸钠溶液后继续进行双极膜电渗析再生碱 ;酸水箱中生成的硫酸在不断循环过程中浓度不断增加,至 75g/L 时排出再补充纯水。

[0081] 结果 :烟气脱硫率达到 100%,双极膜电渗析再生碱循环用作脱硫剂,平均电流效

率 70%，再生碱能耗为 1.54kwh/kg 碱。

[0082] 本发明采用烟气换热器对烟气进行冷却，回收烟气中的余热；脱硫剂经过双极膜电渗析再生后循环利用，减少了脱硫剂使用，避免脱硫产物的二次污染，降低运行费用；烟气中二氧化硫通过本方法脱硫最终转变成硫酸溶液，实现了硫资源的综合利用。

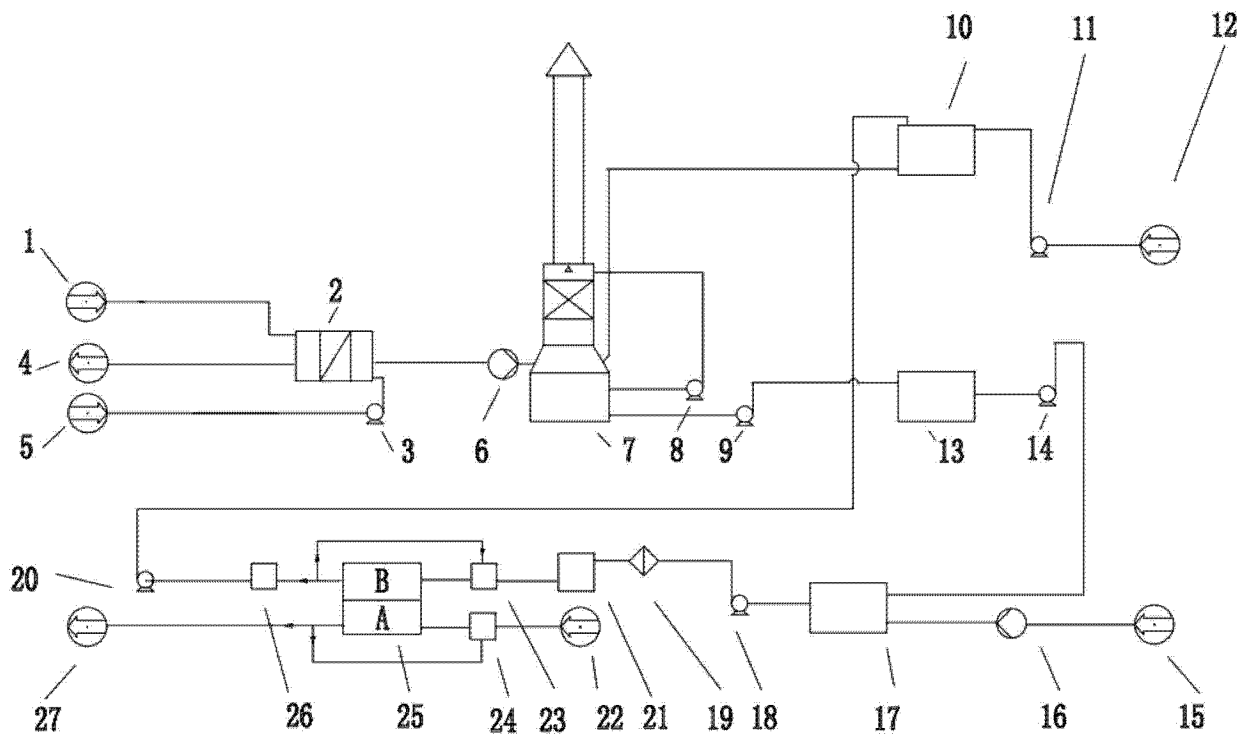


图 1