



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115582019 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 28

(21) 申请号 202211288370.0

(22) 申请日 2022.10.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115582019 A

(43) 申请公布日 2023.01.10

(73) 专利权人 昆明理工大学
地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 王学谦 李翔 王郎郎 袁礼
熊亦然

(74) 专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11465
专利代理师 田立媛

(51) Int.Cl.

B01D 53/96 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102658013 A, 2012.09.12

CN 103877831 A, 2014.06.25

审查员 高丽慧

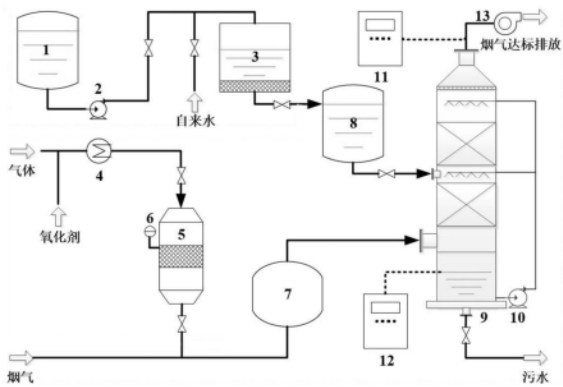
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种H₂S脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统

(57) 摘要

本发明公开了一种H₂S脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,包括苛性碱溶液储罐、湿法再生装置、干法再生装置、烟气混合罐、脱硫脱硝液暂存罐和脱硫脱硝塔;其中,苛性碱溶液储罐、湿法再生装置、脱硫脱硝液暂存罐和脱硫脱硝塔依次连接,干法再生装置、烟气混合罐和脱硫脱硝塔依次连接。本发明系统不但能实现H₂S脱硫剂的完全再生,而且还能将再生废液资源化利用,对含NO/SO₂烟气进行净化,兼具经济效益和环境效益。



1. 一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,包括苛性碱溶液储罐、湿法再生装置、干法再生装置、烟气混合罐、脱硫脱硝液暂存罐和脱硫脱硝塔;

所述苛性碱溶液储罐、所述湿法再生装置、所述脱硫脱硝液暂存罐和所述脱硫脱硝塔依次连接;

所述干法再生装置、所述烟气混合罐和所述脱硫脱硝塔依次连接;

所述湿法再生装置用于采用苛性碱溶液对饱和 H_2S 脱硫剂进行浸泡或淋洗,过滤后再用水对 H_2S 脱硫剂进行洗涤,得到湿法再生后的 H_2S 脱硫剂;同时,将浸泡液或淋洗液和洗涤液进行混合,得到脱硫脱硝液;

所述干法再生装置用于将湿法再生后的 H_2S 脱硫剂转移至干法再生装置,采用含过量氧化剂的气体对湿法再生后的 H_2S 脱硫剂进行吹扫, H_2S 脱硫剂即再生完成;同时,收集吹扫后的气体,得到吹扫气;

所述烟气混合罐用于将吹扫气和含 NO/SO_2 的烟气进行混合,反应,得到含 NO_2/SO_3 的混合烟气。

2. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括苛性碱溶液加药泵;

所述苛性碱溶液加药泵设置于所述苛性碱溶液储罐和所述湿法再生装置之间。

3. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括电加热器;

所述电加热器与所述干法再生装置连接。

4. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括温度计;

所述温度计与所述干法再生装置连接。

5. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括脱硫脱硝液循环泵;

所述脱硫脱硝液循环泵的入口与所述脱硫脱硝塔的底部连接,所述脱硫脱硝液循环泵的出口与所述脱硫脱硝塔的顶部连接。

6. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括烟气在线监测仪;

所述烟气在线监测仪与所述脱硫脱硝塔的顶部连接。

7. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括电导率仪;

所述电导率仪与所述脱硫脱硝塔的底部连接。

8. 根据权利要求1所述的一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统,其特征在于,还包括烟气风机;

所述烟气风机设置于所述脱硫脱硝塔的下游。

一种H₂S脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统

技术领域

[0001] 本发明涉及环境工程技术领域,更具体的说是涉及一种H₂S脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统。

背景技术

[0002] 硫化氢(化学式为H₂S)是一种常见的有毒气体,广泛产生于钢铁、燃气、煤化工、合成氨、污水处理和造纸等行业。

[0003] H₂S脱硫剂通常指以活性炭、分子筛为载体,负载活性组分制备而成的吸附或催化材料,其特点是表面具备一定的氧化能力,能将H₂S吸附并氧化为S单质并附着在脱硫剂表面,废气则得到净化。

[0004] 由于废气工况的复杂性,H₂S脱除往往在高温、高湿的环境中进行,这造成部分H₂S和活性金属易结合形成硫化物,引起活性组分功能下降。脱硫剂表面S单质的积累以及硫化物的形成,是造成脱硫剂失活的主要原因。由于各行各业产生的H₂S废气量巨大,失活脱硫剂如不经再生回用直接丢弃,会造成巨大的资源浪费,且危废堆积如山。

[0005] 当前主流的H₂S脱硫剂再生方法主要有湿法和干法。但是,湿法再生会产生大量的废水,且S资源不能回用;而干法再生则需要惰性气体高温吹扫,且要实现S的资源化必须对高温的再生气体进行冷凝,耗能巨大。另外,无论是干法还是湿法,均不能实现100%的再生,因为现有再生方法仅能实现脱硫剂表面单质S的去除,而不能实现活性组分再生,这就造成再生后脱硫剂的脱硫能力下降,企业要频繁更换脱硫剂,导致操作的复杂化及人工成本的浪费。同时,在电力、钢铁、煤化工、电子等工业中,由于煤炭的燃烧及酸性气体的使用,会产生大量的同时含有NO/SO₂的烟气,这些烟气的治理同样会造成巨大的资源和能源消耗,为企业增加负担。由此可见,在很多行业,H₂S废气和NO/SO₂烟气是同时存在的,如果能开发一种能同时实现H₂S脱硫剂完全再生且脱除烟气中NO/SO₂的工艺方法,不但能大大缓解上述的资源、能源浪费,而且还能实现烟气的达标排放,减轻企业的经济和环保压力。

[0006] 申请公布号为CN 106147885 A的发明专利《可再生复合金属氧化物高温煤气脱硫剂的再生方法》,床层温度600~750℃,空速1000~3000h⁻¹,再生气体组成为1~3%的SO₂、N₂平衡,当出口单质硫浓度小于1ppm时,停止再生;脱硫剂再生过程中,反应器出口气体,经过降温到70℃以下,分离回收气体中单质硫磺,剩余再生气再进行下一步的循环使用;结束再生过程,再生后的脱硫剂进行下一轮的脱硫,再生产物全部为单质硫磺。该发明虽然回收了脱硫剂表面的S,但并不能将硫化的活性金属恢复,此外未提及再生气体中SO₂的处理方法。

[0007] 授权公告号为CN 102489278 B的发明专利《一种硫化氢脱硫剂的再生方法》,采用淋洗或浸泡-淋洗结合的方法,试剂为丙酮、环己烷或四氯甲烷,洗脱液可收集并循环使用至洗脱液中硫单质浓度稳定。该发明采用湿法回收了脱硫剂表面的S,但同样不能将硫化的活性金属恢复,且吸附有有机物的脱硫剂需要进一步处理,另外,该发明会产生脱硫废液。

[0008] 申请公布号为CN 112138525 A的发明《臭氧分级氧化结合湿法吸收实现同时脱硫

脱硝的方法》，将臭氧添加至烟气中对 NO_x 进行氧化处理，然后利用湿法洗涤吸收系统吸收氧化反应后的气体产物；在臭氧氧化处理过程中，根据烟气脱硫脱硝处理的排放标准，对臭氧添加量进行分级控制。该发明虽然将NO氧化为 NO_2 ，但没有实现废物的资源化，更没有提及 H_2S 脱硫剂的再生，且湿法吸收采用的是传统的 CaCO_3/CaO 浆液。

[0009] 因此，如何开发一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0010] 有鉴于此，本发明的目的在于提供一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统，以解决现有技术中的不足。该系统不但能实现 H_2S 脱硫剂的完全再生，而且还能将再生废液资源化利用，对含NO/ SO_2 烟气进行净化，兼具经济效益和环境效益。

[0011] 为了实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[0012] 一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统，包括苛性碱溶液储罐、湿法再生装置、干法再生装置、烟气混合罐、脱硫脱硝液暂存罐和脱硫脱硝塔；其中，苛性碱溶液储罐、湿法再生装置、脱硫脱硝液暂存罐和脱硫脱硝塔依次连接，干法再生装置、烟气混合罐和脱硫脱硝塔依次连接。

[0013] 本发明中，

[0014] H_2S 脱硫剂为负载型脱硫剂，包括载体和活性组分或助剂；其中，载体为活性炭、活性炭纤维、分子筛或沸石，活性组分或助剂为金属氧化物，该金属氧化物包括但不限于Cu、Fe、Zn、Mn、Al、Co、Ce、Mo、La、Zr、V、Cr的氧化物。

[0015] 苛性碱溶液储罐用于储存苛性碱溶液。具体的，苛性碱为NaOH或KOH；苛性碱溶液中苛性碱的质量浓度为1%~30%；苛性碱溶液和饱和 H_2S 脱硫剂的液固比为5~50L/kg。具体的，配置苛性碱溶液时，将NaOH或KOH固体加入到一定体积的自来水中进行溶解，得到再生液。然后利用容器对饱和 H_2S 脱硫剂进行浸泡，或采用淋洗装置对饱和 H_2S 脱硫剂进行淋洗，使得饱和 H_2S 脱硫剂表面的S单质和苛性碱充分发生反应，生成 Na_2S 或 K_2S 的碱溶液。反应式如下： $3\text{S}+6\text{NaOH}=2\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3+3\text{H}_2\text{O}$ (1)； $3\text{S}+6\text{KOH}=2\text{K}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3+3\text{H}_2\text{O}$ (2)。

[0016] 湿法再生装置用于采用苛性碱溶液对饱和 H_2S 脱硫剂进行浸泡或淋洗，过滤后再用水对 H_2S 脱硫剂进行洗涤，得到湿法再生后的 H_2S 脱硫剂；同时，将浸泡液或淋洗液和洗涤液进行混合，得到脱硫脱硝液。具体的，浸泡或淋洗的温度为20~100℃，时间为30min以上。更进一步，根据 H_2S 脱硫剂载体的类型选择对 H_2S 脱硫剂进行浸泡或淋洗，具体的：以活性炭或活性炭纤维为载体的 H_2S 脱硫剂，选择浸泡作为湿法再生的方式；以分子筛或沸石为载体的 H_2S 脱硫剂，选择淋洗作为湿法再生的方式。洗涤至洗涤液的 $\text{pH}\leq 9$ 。

[0017] 干法再生装置用于将湿法再生后的 H_2S 脱硫剂转移至干法再生装置，采用含过量氧化剂的气体对湿法再生后的 H_2S 脱硫剂进行吹扫， H_2S 脱硫剂即再生完成；同时，收集吹扫后的气体，得到吹扫气。具体的，氧化剂为 O_3 、 O_2 、羟基自由基和 ClO_2 中的至少一种。 H_2S 脱硫剂干法再生过程在特定设备中进行，该特定设备包括但不限于脱硫塔、管式炉、固定床、移动床、流化床。 H_2S 脱硫剂干法再生的目的是将被硫化的金属恢复为氧化态，以实现脱硫剂的完全再生（再生效率 $\geq 99\%$ ）。以活性组分为CuO、氧化剂为 O_2 为例，反应式如下： $2\text{CuS}+3\text{O}_2=2\text{CuO}+2\text{SO}_2$ (3)。气体为空气、含 NO_x/SO_x 的烟气、洁净烟气、 N_2 和除 N_2 外的其他惰性气体中的

至少一种。吹扫气的温度为 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ；吹扫的空速为 $2000 \sim 20000\text{h}^{-1}$ ，时间 $\geq 30\text{min}$ ；吹扫至吹扫气中 SO_2 浓度降低至 1ppm 以下。优选的，吹扫气的具体温度需要根据氧化剂的种类和气体的种类来决定。如，采用氧化性较弱的氧化剂如 O_2 时，需要加热到较高的温度；采用氧化性较强的 O_3 、羟基自由基时，则无需加热或仅适当加热；采用 ClO_2 等氧化性适中的氧化剂时，则需适当加热即可。采用气体为含 NO_x/SO_x 的烟气时，需适当加热，以保证 NO_x/SO_x 不被物理吸附在 H_2S 脱硫剂表面，且吹扫气体要保持干燥，以避免活性金属的硝酸盐化或硫酸盐化；采用空气、洁净烟气、 N_2 、除 N_2 外的其他惰性气体作为吹扫气时，则无需加热和干燥。

[0018] 烟气混合罐用于将吹扫气和含 NO/SO_2 的烟气进行混合，反应，得到含 NO_2/SO_3 的混合烟气。具体的，反应的装置为烟气混合罐或烟道，时间 $> 2\text{s}$ 。优选的，烟气混合罐为球形或椭球形，烟气混合罐内应无死角，从而保证气体完全混合均匀。通过吹扫气和含 NO/SO_2 的烟气在烟气混合罐或烟道中进行反应，能够利用吹扫气中剩余的氧化剂将 NO 和 SO_2 分别氧化为 NO_2 和 SO_3 。

[0019] 脱硫脱硝液暂存罐用于暂存脱硫脱硝液。

[0020] 脱硫脱硝塔用于采用脱硫脱硝液对含 NO_2/SO_3 的混合烟气进行喷淋洗涤，烟气达标排放。具体的，喷淋洗涤的装置（脱硫脱硝塔）为立式填料喷淋塔或卧式填料喷淋塔。更进一步，喷淋塔中的填料包括但不限于鲍尔环、拉西环、空心小球，填料材质包括但不限于PP、PE、PVC、特氟龙。为保证设备及管道不被腐蚀，烟气混合罐、烟道和喷淋塔应采用防腐材质，或在烟气混合罐、烟道和喷淋塔内层涂覆防腐材料。利用脱硫脱硝液对氧化得到的 NO_2 和 SO_3 脱除。以再生液采用 NaOH 的水溶液，即脱硫脱硝液为 Na_2S 的 NaOH 溶液为例，反应式如下： $2\text{Na}_2\text{S} + 8\text{NO}_2 + 6\text{NaOH} = 8\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (4)； $2\text{NaOH} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (5)。此外，脱硫脱硝液循环使用，脱除烟气中的 NO_2/SO_3 及其他酸性物质后，烟气达标直排。脱硫脱硝液根据电导率及出口 NO_x 、 SO_x 浓度的监测决定是否需要更换，即当其电导率 $\geq 50\text{ms}/\text{cm}^2$ 或脱硫脱硝装置出口烟气中的 NO_x 、 SO_x 超标时，判定为脱硫脱硝液失效，此时将失效的脱硫脱硝液排出同时补充新鲜的脱硫脱硝液。失效的脱硫脱硝液作为污水处理，可排入工厂的污水处理系统，或通过蒸发浓缩得到混盐，作为固废处理。

[0021] 进一步，上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括苛性碱溶液加药泵；更进一步，苛性碱溶液加药泵设置于苛性碱溶液储罐和湿法再生装置之间。

[0022] 采用上述进一步技术方案的有益效果在于，苛性碱溶液加药泵用于将苛性碱溶液储罐中的苛性碱溶液泵送至湿法再生装置中进行 H_2S 脱硫剂湿法再生处理。

[0023] 进一步，上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括电加热器；更进一步，电加热器与干法再生装置连接。

[0024] 采用上述进一步技术方案的有益效果在于，在 H_2S 脱硫剂干法再生处理过程中，当采用气体为含 NO_x/SO_x 的烟气时，需采用电加热器适当加热，以保证 NO_x/SO_x 不被物理吸附在 H_2S 脱硫剂表面。

[0025] 进一步，上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括温度计；更进一步，温度计与干法再生装置连接。

[0026] 采用上述进一步技术方案的有益效果在于，在 H_2S 脱硫剂干法再生处理过程中，温度计用于检测控制吹扫气的温度为 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0027] 进一步，上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括脱硫脱硝液循环泵；更进一步

步,脱硫脱硝液循环泵的入口与脱硫脱硝塔的底部连接,脱硫脱硝液循环泵的出口与脱硫脱硝塔的顶部连接。

[0028] 采用上述进一步技术方案的有益效果在于,在混合烟气脱硫脱硝处理过程中,脱硫脱硝液采用脱硫脱硝液循环泵进行循环使用,脱除烟气中的 NO_2/SO_3 及其他酸性物质后,烟气达标直排。

[0029] 进一步,上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括烟气在线监测仪;更进一步,烟气在线监测仪与脱硫脱硝塔的顶部连接。

[0030] 进一步,上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括电导率仪;更进一步,电导率仪与脱硫脱硝塔的底部连接。

[0031] 采用上述进一步技术方案的有益效果在于,在混合烟气脱硫脱硝处理过程中,在混合烟气脱硫脱硝处理过程中,脱硫脱硝液根据电导率仪测出的电导率及烟气在线监测仪测出的出口 NO_x 、 SO_x 浓度决定是否需要更换,即当其电导率 $\geq 50\text{ms}/\text{cm}^2$ 或脱硫脱硝装置出口烟气中的 NO_x 、 SO_x 超标时,判定为脱硫脱硝液失效,此时将失效的脱硫脱硝液排出同时补充新鲜的脱硫脱硝液。

[0032] 进一步,上述 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统还包括烟气风机;更进一步,烟气风机设置于脱硫脱硝塔的下游。

[0033] 采用上述进一步技术方案的有益效果在于,烟气风机用于烟气达标排放。

[0034] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0035] (1) 本发明可实现失效 H_2S 脱硫剂的完全再生,大大减少了 H_2S 脱硫剂的更换次数,延长了 H_2S 脱硫剂的使用时间,降低了企业成本;

[0036] (2) 本发明将 H_2S 脱硫剂再生的废液资源化利用,将其用于厂内同时脱硫脱硝,实现废物资源化的同时减少排放,兼具经济效益和环境效益;

[0037] (3) 本发明中的 H_2S 脱硫剂再生废液(脱硫脱硝液)具有强碱性,在实现烟气脱硫脱硝的同时,还能将烟气中的其他酸性物质一并脱除,实现超低排放;

[0038] (4) 本发明系统工艺简单易操作,且各个环节的操作温度均低于 150°C ,安全风险低。

[0039] (5) 本发明兼具经济效益和环境效益,在低温下就实现了 H_2S 脱硫剂的完全再生,且实现废物利用,再生废液(脱硫脱硝液)复用于烟气脱硫脱硝,同时达到了节能减排的目的,适用于市场和工业化推广应用。

附图说明

[0040] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0041] 图1为本发明实施例1-2中 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统(浸泡)的装置和工艺流程示意图;

[0042] 图2为本发明实施例3中 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统(淋洗)的装置和工艺流程示意图。

[0043] 图1和图2中,1-苛性碱溶液储罐,2-苛性碱溶液加药泵,3-湿法再生装置,4-电加热器,5-干法再生装置,6-温度计,7-烟气混合罐,8-脱硫脱硝液暂存罐,9-脱硫脱硝塔,10-脱硫脱硝液循环泵,11-烟气在线监测仪,12-电导率仪,13-烟气风机。

具体实施方式

[0044] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0045] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0046] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0047] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0048] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,第一特征在第二特征之“上”或之“下”可以包括第一和第二特征直接接触,也可以包括第一和第二特征不是直接接触而是通过它们之间的另外的特征接触。而且,第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”包括第一特征在第二特征正上方和斜上方,或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”包括第一特征在第二特征正下方和斜下方,或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

[0049] 本发明实施例公开了一种 H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝装置,如图1或图2所示,包括苛性碱溶液储罐1、湿法再生装置3、干法再生装置5、烟气混合罐7、脱硫脱硝液暂存罐8和脱硫脱硝塔9;其中,苛性碱溶液储罐1、湿法再生装置3、脱硫脱硝液暂存罐8和脱硫脱硝塔9依次连接,干法再生装置5、烟气混合罐7和脱硫脱硝塔9依次连接。本发明中,苛性碱溶液储罐1用于储存苛性碱溶液。湿法再生装置3用于采用苛性碱溶液对饱和 H_2S 脱硫剂进行浸泡或淋洗,过滤后再用水对 H_2S 脱硫剂进行洗涤,得到湿法再生后的 H_2S 脱硫剂;同时,将浸泡液或淋洗液和洗涤液进行混合,得到脱硫脱硝液。干法再生装置5用于将湿法再生后的 H_2S 脱硫剂转移至干法再生装置5,采用含过量氧化剂的气体对湿法再生后的 H_2S 脱硫剂进行吹扫, H_2S 脱硫剂即再生完成;同时,收集吹扫后的气体,得到吹扫气。烟气混合罐7用于将吹扫气和含 NO/SO_2 的烟气进行混合,反应,得到含 NO_2/SO_3 的混合烟气。脱硫脱硝液暂存罐8用于暂存脱硫脱硝液。脱硫脱硝塔用于采用脱硫脱硝液对含 NO_2/SO_3 的混合烟气进行喷淋洗涤,烟气达标排放。

[0050] 在一个实施例中,还包括苛性碱溶液加药泵2;苛性碱溶液加药泵2设置于苛性碱溶液储罐1和湿法再生装置3之间。苛性碱溶液加药泵2用于将苛性碱溶液储罐1中的苛性碱溶液泵送至湿法再生装置3中进行 H_2S 脱硫剂湿法再生处理。

[0051] 在一个实施例中,还包括电加热器4;电加热器4与干法再生装置5连接。在 H_2S 脱硫剂干法再生处理过程中,当采用气体为含 NO_x/SO_x 的烟气时,需采用电加热器4适当加热,以保证 NO_x/SO_x 不被物理吸附在 H_2S 脱硫剂表面。

[0052] 在一个实施例中,还包括温度计6;温度计6与干法再生装置5连接。在 H_2S 脱硫剂干法再生处理过程中,温度计6用于检测控制吹扫气的温度为 $20 \sim 150^{\circ}C$ 。

[0053] 在一个实施例中,还包括脱硫脱硝液循环泵10;脱硫脱硝液循环泵10的入口与脱硫脱硝塔9的底部连接,脱硫脱硝液循环泵10的出口与脱硫脱硝塔9的顶部连接。在混合烟气脱硫脱硝处理过程中,脱硫脱硝液采用脱硫脱硝液循环泵进行循环使用,脱除烟气中的 NO_2/SO_3 及其他酸性物质后,烟气达标直排。

[0054] 在一个实施例中,还包括烟气在线监测仪11;烟气在线监测仪11与脱硫脱硝塔9的顶部连接。

[0055] 在一个实施例中,还包括电导率仪12;电导率仪12与脱硫脱硝塔9的底部连接。在混合烟气脱硫脱硝处理过程中,在混合烟气脱硫脱硝处理过程中,脱硫脱硝液根据电导率仪12测出的电导率及烟气在线监测仪11测出的出口 NO_x/SO_x 浓度决定是否需要更换,即当其电导率 $\geq 50ms/cm^2$ 或脱硫脱硝装置出口烟气中的 NO_x/SO_x 超标时,判定为脱硫脱硝液失效,此时将失效的脱硫脱硝液排出同时补充新鲜的脱硫脱硝液。

[0056] 在一个实施例中,还包括烟气风机13;烟气风机13设置于脱硫脱硝塔9的下游。烟气风机13用于烟气达标排放。

[0057] 实施例1

[0058] 某钢铁企业高炉煤气 H_2S 脱硫剂,采用活性炭负载5% MnO_2 制备而成。取饱和 H_2S 脱硫剂1000kg进行再生。

[0059] H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统的使用方法,如图1所示,具体包括以下步骤:

[0060] (1) H_2S 脱硫剂湿法再生

[0061] 在苛性碱溶液储罐1中配置质量浓度为10%的NaOH溶液,将1000kg饱和 H_2S 脱硫剂放置在湿法再生装置3内,采用苛性碱溶液加药泵2在湿法再生装置3中加入 $10m^3$ 的NaOH溶液,在室温下将 H_2S 脱硫剂浸泡5h,直至NaOH溶液由无色透明逐步变为黄色,过滤,将浸泡液通入脱硫脱硝液暂存罐8暂存;然后开启自来水阀门,在湿法再生装置3中对浸泡后的 H_2S 脱硫剂洗涤4次,每次流入自来水 $10m^3$,至洗涤液 $pH=8$,得到湿法再生后的 H_2S 脱硫剂;最后将洗涤液通入脱硫脱硝液暂存罐8与浸泡液进行混合,得到脱硫脱硝液;

[0062] (2) H_2S 脱硫剂干法再生

[0063] 将湿法再生后的 H_2S 脱硫剂转移至干法再生装置5,将 $5000m^3/h$ 含1000ppm O_3 的空气采用电加热器4加热至温度计6测量为 $50^{\circ}C$ 对湿法再生后的 H_2S 脱硫剂进行吹扫,采用手持式 SO_2 检测器对干法再生装置5出口的吹扫气进行检测,至 SO_2 浓度 $< 1ppm$ 停止吹扫,吹扫时间为2h, H_2S 脱硫剂即再生完成;

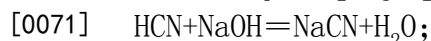
[0064] 同时,收集吹扫后的气体,得到吹扫气;

[0065] (3)混合烟气的制备

[0066] 将步骤(2)中的吹扫气和含NO/SO₂的烟气在烟气混合罐7中进行混合,反应,在O₃作用下NO被氧化为NO₂,SO₂被氧化为SO₃,得到含NO₂/SO₃的混合烟气;

[0067] (4)混合烟气脱硫脱硝

[0068] 将步骤(1)中的脱硫脱硝液从脱硫脱硝液暂存罐8中通入到脱硫脱硝塔9,采用脱硫脱硝液循环泵10对步骤(3)中含NO₂/SO₃的混合烟气进行循环喷淋洗涤,并发生如下反应:



[0072] 脱硫脱硝后,烟气从烟气风机13引出,通过烟囱高空排放;

[0073] 同时,用烟气在线监测仪11监测出口烟气中的NO_x、SO_x浓度,用电导率仪12监测脱硫脱硝液的电导率,当电导率 $\geq 50\text{ms}/\text{cm}^2$ 或出口烟气中的NO_x、SO_x浓度超标时开启污水排水阀,将失效脱硫脱硝液排入污水站,同时补充新鲜脱硫脱硝液。

[0074] 实施例2

[0075] 某半导体企业污水站废气处理用H₂S脱硫剂,采用活性炭纤维负载6%CuO制备而成。取饱和H₂S脱硫剂500kg进行再生。

[0076] H₂S脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统的使用方法,如图1所示,具体包括以下步骤:

[0077] (1)H₂S脱硫剂湿法再生

[0078] 在苛性碱溶液储罐1中配置质量浓度为5%的KOH溶液,将500kg饱和H₂S脱硫剂放置在湿法再生装置3内,采用苛性碱溶液加药泵2在湿法再生装置3中加入5m³的KOH溶液,在室温下将H₂S脱硫剂浸泡10h,直至KOH溶液由无色透明逐步变为黄色,过滤,将浸泡液通入脱硫脱硝液暂存罐8暂存;然后开启自来水阀门,在湿法再生装置3中对浸泡后的H₂S脱硫剂洗涤4次,每次流入自来水5m³,至洗涤液pH=7.5,得到湿法再生后的H₂S脱硫剂;最后将洗涤液通入脱硫脱硝液暂存罐8与浸泡液进行混合,得到脱硫脱硝液;

[0079] (2)H₂S脱硫剂干法再生

[0080] 将湿法再生后的H₂S脱硫剂转移至干法再生装置5,将2000m³/h含1000ppm ClO₂的空气采用电加热器4加热至温度计6测量为80℃对湿法再生后的H₂S脱硫剂进行吹扫,采用手持式SO₂检测器对干法再生装置5出口的吹扫气进行检测,至SO₂浓度<1ppm停止吹扫,吹扫时间为5h,H₂S脱硫剂即再生完成;

[0081] 同时,收集吹扫后的气体,得到吹扫气;

[0082] (3)混合烟气的制备

[0083] 将步骤(2)中的吹扫气和含NO/SO₂的烟气在烟气混合罐7中进行混合,反应,在ClO₂作用下NO被氧化为NO₂,SO₂被氧化为SO₃,得到含NO₂/SO₃的混合烟气;

[0084] (4)混合烟气脱硫脱硝

[0085] 将步骤(1)中的脱硫脱硝液从脱硫脱硝液暂存罐8中通入到脱硫脱硝塔9,采用脱硫脱硝液循环泵10对步骤(3)中含NO₂/SO₃的混合烟气进行循环喷淋并发生如下反应:



[0089] 脱硫脱硝后,烟气从烟气风机13引出,通过烟囱高空排放;

[0090] 同时,用烟气在线监测仪11监测出口烟气中的 NO_x 、 SO_x 浓度,用电导率仪12监测脱硫脱硝液的电导率,当电导率 $\geq 50\text{ms}/\text{cm}^2$ 或出口烟气中的 NO_x 、 SO_x 浓度超标时开启污水排水阀,将失效脱硫脱硝液排入污水站,同时补充新鲜脱硫脱硝液。

[0091] 实施例3

[0092] 某焦化企业低温甲醇洗系统 H_2S 浓缩塔出口尾气处理用 H_2S 脱硫剂,采用13X型分子筛负载10% Fe_2O_3 制备而成。取饱和 H_2S 脱硫剂2000kg进行再生。

[0093] H_2S 脱硫剂再生联合脱硫脱硝系统的使用方法,如图2所示,具体包括以下步骤:

[0094] (1) H_2S 脱硫剂湿法再生

[0095] 在苛性碱溶液储罐1中配置质量浓度为20%的KOH溶液,将2000kg饱和 H_2S 脱硫剂放置在湿法再生装置3内,采用苛性碱溶液加药泵2在湿法再生装置3中缓慢喷淋 25m^3 的KOH溶液,在 50°C 下对 H_2S 脱硫剂淋洗1h,直至淋洗液由无色透明逐步变为黄色,将淋洗液通入脱硫脱硝液暂存罐8暂存;然后开启自来水阀门,在湿法再生装置3中对淋洗后的 H_2S 脱硫剂洗涤3次,每次流入自来水 10m^3 ,至洗涤液 $\text{pH}=8.5$,得到湿法再生后的 H_2S 脱硫剂;最后将洗涤液通入脱硫脱硝液暂存罐8与淋洗液进行混合,得到脱硫脱硝液;

[0096] (2) H_2S 脱硫剂干法再生

[0097] 将湿法再生后的 H_2S 脱硫剂转移至干法再生装置5,将 $6000\text{m}^3/\text{h}$ 含40% O_2 的空气采用电加热器4加热至温度计6测量为 120°C 对湿法再生后的 H_2S 脱硫剂进行吹扫,采用手持式 SO_2 检测器对干法再生装置5出口的吹扫气进行检测,至 SO_2 浓度 $<1\text{ppm}$ 停止吹扫,吹扫时间为10h, H_2S 脱硫剂即再生完成;

[0098] 同时,收集吹扫后的气体,得到吹扫气;

[0099] (3)混合烟气的制备

[0100] 将步骤(2)中的吹扫气和含 NO/SO_2 的烟气在烟气混合罐7中进行混合,反应,在 O_2 作用下 NO 被氧化为 NO_2 , SO_2 被氧化为 SO_3 ,得到含 NO_2/SO_3 的混合烟气;

[0101] (4)混合烟气脱硫脱硝

[0102] 将步骤(1)中的脱硫脱硝液从脱硫脱硝液暂存罐8中通入到脱硫脱硝塔9,采用脱硫脱硝液循环泵10对步骤(3)中含 NO_2/SO_3 的混合烟气进行循环喷淋洗涤,并发生如下反应:

[0103] $2\text{K}_2\text{S}+8\text{NO}_2+6\text{KOH}=8\text{KNO}_2+\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{O}$;

[0104] $2\text{KOH}+\text{SO}_3=\text{K}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$;

[0105] 脱硫脱硝后,烟气从烟气风机13引出,通过烟囱高空排放;

[0106] 同时,用烟气在线监测仪11监测出口烟气中的 NO_x 、 SO_x 浓度,用电导率仪12监测脱硫脱硝液的电导率,当电导率 $\geq 50\text{ms}/\text{cm}^2$ 或出口烟气中的 NO_x 、 SO_x 浓度超标时开启污水排水阀,将失效脱硫脱硝液通入工厂的三效蒸发系统,蒸发浓缩后得到 KOH 、 K_2S 、 K_2SO_3 、 KNO_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 K_2SO_4 的混盐,由于混盐量较少,作为固废外售处理,同时在脱硫脱硝塔9中补充新鲜脱硫脱硝液。

[0107] 性能测试

[0108] 1、 H_2S 脱硫剂的再生试验

[0109] 各取实施例1-3步骤(2)中再生完成后的 H_2S 脱硫剂,分别统计并计算其再生效率,并分别测试其是否恢复活性。

[0110] 其中,再生效率的计算公式如下:

[0111]
$$\eta_R = \frac{M_{RS}}{M_S} \times 100\%$$

[0112] 其中,

[0113] η_R 表示H₂S脱硫剂的再生效率,%;

[0114] M_{RS} 表示再生后H₂S脱硫剂脱除H₂S的硫容,mg/g;

[0115] M_S 表示新鲜脱H₂S硫剂脱除H₂S的硫容,mg/g。

[0116] 结果如表1所示。

[0117] 表1H₂S脱硫剂的再生试验结果

[0118]

H ₂ S 脱硫	硫容(mg/g)		再生效率	是否恢复活
剂	新鲜 H ₂ S 脱硫剂	再生后 H ₂ S 脱硫剂	(%)	性
[0119] 实施例 1	200.5	198.5	99.0	是
实施例 2	250.3	249.0	99.5	是
实施例 3	245.9	244.7	99.5	是

[0120] 由表1可知,通过本发明系统和方法分别对实施例1-3中失活的H₂S脱硫剂进行再生,再生后测试发现,H₂S脱硫剂的再生效率均≥99.0%。

[0121] 将再生后的H₂S脱硫剂复用于H₂S脱除,H₂S脱硫剂失活前的使用时间和新鲜H₂S脱硫剂相当,可认为H₂S脱硫剂的活性恢复良好。

[0122] 2、混合烟气的脱硫脱硝试验

[0123] 各取实施例1-3步骤(3)中各企业经除尘降温后含NO/SO₂的烟气以及步骤(4)中脱硫脱硝处理后的烟气,分别进行成分分析。

[0124] 结果如表2所示。

[0125] 表2混合烟气的脱硫脱硝试验结果

[0126]

烟气		实施例 1	实施例 2	实施例 3
含 NO/SO ₂ 的烟气	烟气类型	炼焦炉烟气	湿法刻蚀烟气	燃煤锅炉烟气
	NO 浓度/mg/Nm ³	500	1000	1800
	NO ₂ 浓度/mg/Nm ³	50	80	200
	SO ₂ 浓度/mg/Nm ³	200	50	2200
	HCN 浓度/mg/Nm ³	5	0	0
	HCl 浓度/mg/Nm ³	0	100	0
	温度/℃	100	20	150
	风量/Nm ³ /h	15000	10000	12000
脱硫脱 硝处理 后的烟 气	氮氧化物 NO _x 浓度/mg/Nm ³	15	20	15
	硫氧化物 SO ₂ 浓度/mg/Nm ³	5	0.5	20
	HCN 浓度/mg/Nm ³	低于检测限 0.1	0	0
	HCl 浓度/mg/Nm ³	0	0.5	0
	是否满足排放标准	是	是	是

[0127] 由表2可知,实施例1-3中的原始烟气的 NO_x 浓度在 $550 \sim 2000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 范围内, SO_2 浓度在 $50 \sim 2200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 范围内,经过本发明实施例1-3方法处理后, NO_x 浓度 $\leq 20\text{mg}/\text{Nm}^3$, SO_2 浓度 $\leq 20\text{mg}/\text{Nm}^3$,且对于烟气中存在的少量酸性污染物质如HCN和HCl,也进行了同时净化。

[0128] 实施例1-3处理后的混合烟气均满足《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996),且实施例1满足2019年生态环境部等五部委联合印发的《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》中规定的二氧化硫($35\text{mg}/\text{Nm}^3$)和氮氧化物($50\text{mg}/\text{Nm}^3$)排放最低控制指标。

[0129] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例进行接合和组合。

[0130] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

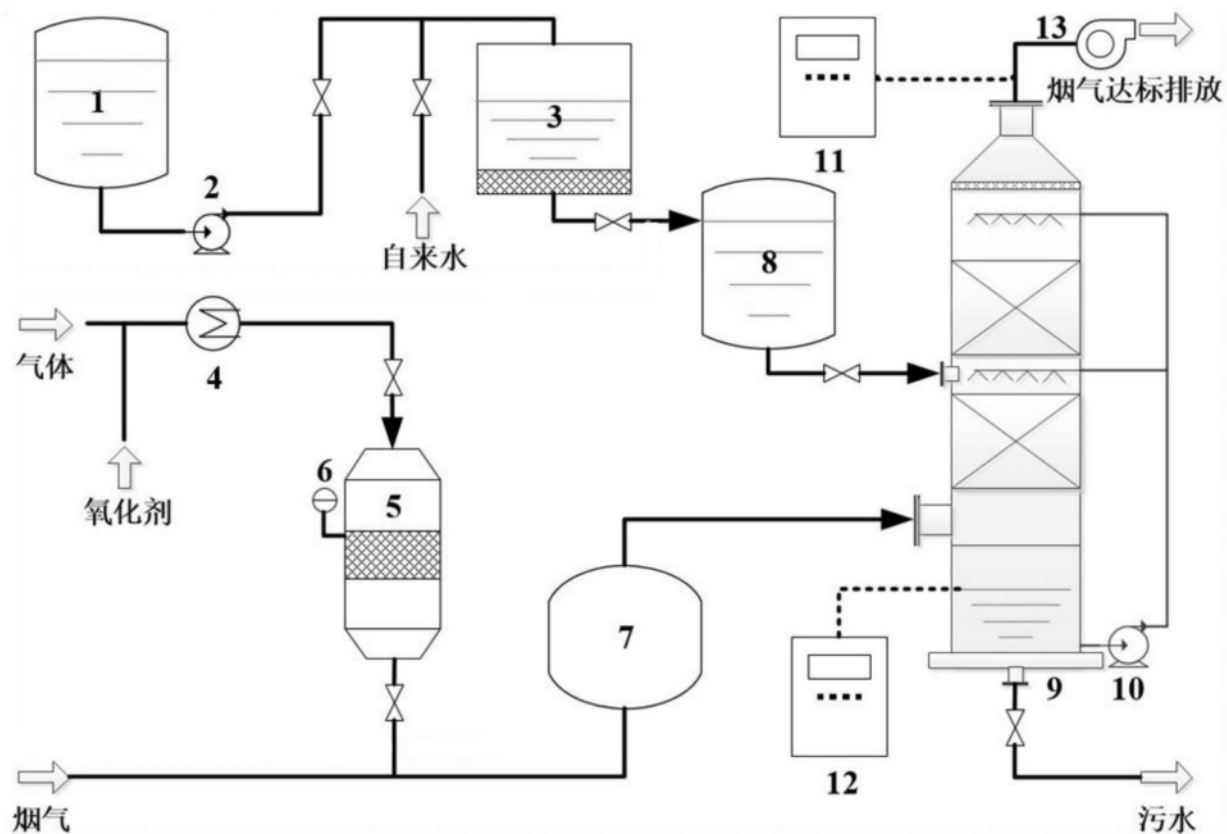


图1

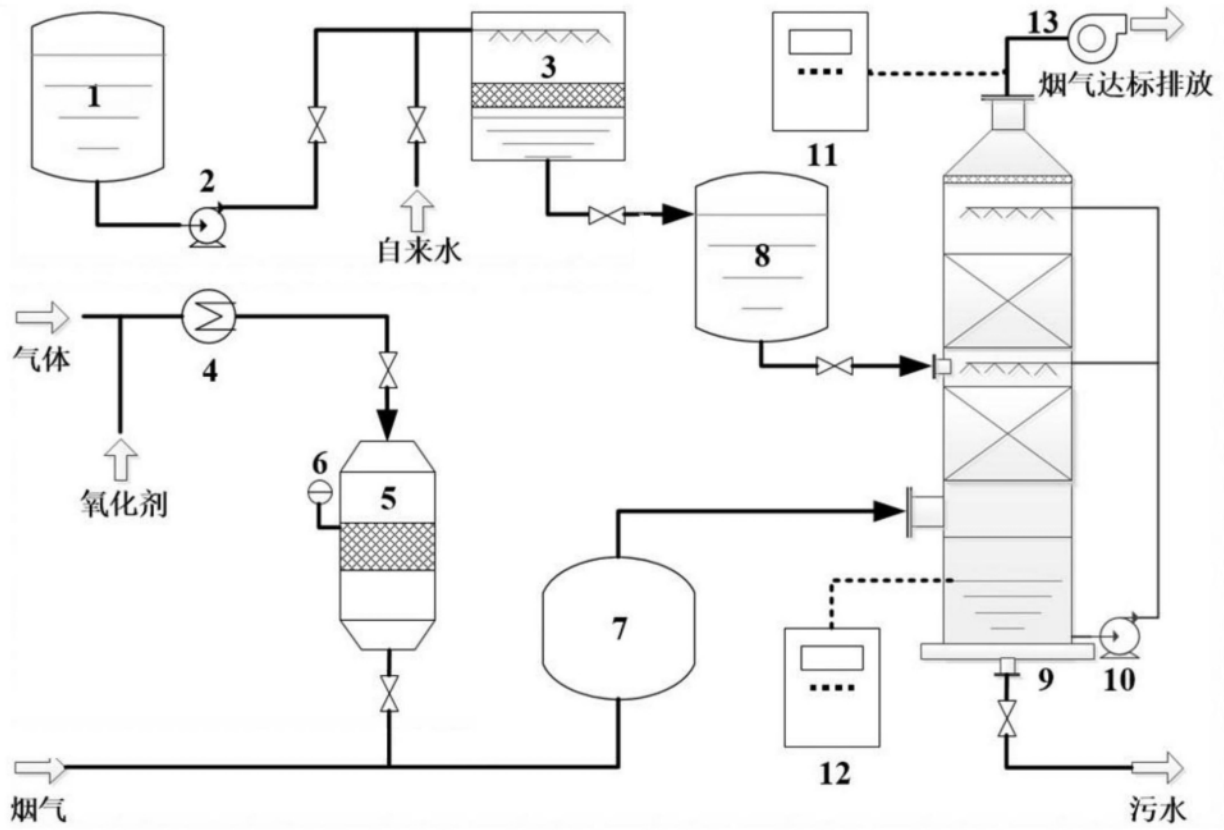


图2