



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102114386 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 200910244547. 5

B01D 46/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 30

审查员 钱林

(73) 专利权人 中国环境科学研究院

地址 100012 北京市朝阳区安外北苑大羊坊
8号

(72) 发明人 王凡 张凡 王红梅 朱金伟
刘宇 田刚 石应杰 林军

(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 程凤儒

(51) Int. Cl.

B01D 53/83 (2006. 01)

B01D 53/50 (2006. 01)

B01D 53/64 (2006. 01)

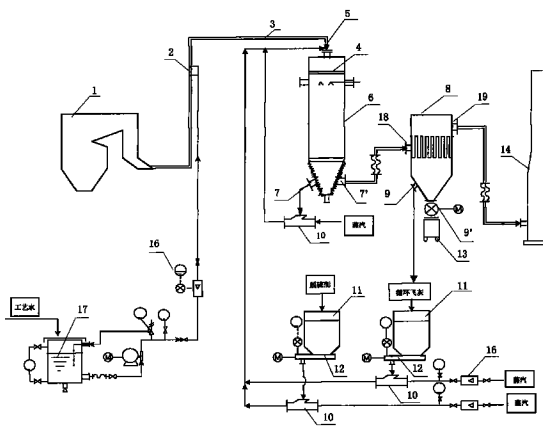
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种烟气脱硫脱汞的方法

(57) 摘要

本发明提供一种烟气脱硫脱汞的新方法, 该方法采用石灰 /Ca(OH)₂ 作为脱硫剂, 采用循环脱硫灰作为辅助脱硫剂, 预先向烟道内喷水雾, 烟气经降温处理后进入脱硫塔, 同时通过蒸汽输送机向脱硫塔中喷入石灰 /Ca(OH)₂ 脱硫剂与烟气混合, 烟气中的 SO₂ 与石灰 /Ca(OH)₂ 反应, 同时石灰 /Ca(OH)₂ 脱硫剂在蒸汽输送后对汞有较强的吸附性, 实现烟气的脱硫脱汞。由脱硫塔和袋式除尘器收集的脱硫灰通过蒸汽输送机输送到脱硫剂喷入口与烟气混合后重新进入脱硫塔; 将烟气经脱硫脱汞后产生的脱硫灰通过袋式除尘器进行收集, 净化后的烟气通过引风机送入烟囱排出。该技术对 SO₂ 和汞蒸气的去除率较高, 同时还可去除 Pb 等重金属, 运行成本较低, 副产物脱硫灰可直接被资源化利用, 无二次污染问题。



1. 一种烟气脱硫脱汞的方法,包括以下步骤:

(1) 预先向烟道内喷水雾,使烟气降温至 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$,烟气经降温处理后进入脱硫塔,同时通过蒸汽输送机向脱硫塔中喷入石灰 $/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱硫剂与烟气混合,烟气中的 SO_2 与石灰 $/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,同时石灰 $/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱硫剂在蒸汽输送时被水蒸汽活化,吸附烟气中的汞蒸气,由脱硫塔收集的脱硫灰作为循环脱硫灰通过蒸汽输送机输送到脱硫塔的脱硫剂喷入口与烟气混合后重新进入脱硫塔,所述循环脱硫灰与石灰的重量比为 $100 : 1 \sim 120 : 1$;

(2) 将烟气经脱硫脱汞后产生的脱硫灰通过袋式除尘器进行收集,由袋式除尘器收集的部分脱硫灰作为循环脱硫灰经过蒸汽输送机输送到脱硫塔的脱硫剂喷入口与烟气混合后重新进入脱硫塔,对烟气进行脱硫脱汞,其余的脱硫灰外运,净化后的烟气通过引风机送入烟囱排出。

2. 根据权利要求 1 所述的烟气脱硫脱汞的方法,其特征在于,石灰 $/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SO_2 的摩尔比为 1.2。

3. 根据权利要求 1 所述的烟气脱硫脱汞的方法,其特征在于,所述蒸汽输送机使用的水蒸汽为 0.8MPa 以下、 200°C 的锅炉废热蒸汽。

4. 一种用于权利要求 1 所述方法的烟气脱硫脱汞设备,包括用于烟气脱硫的脱硫塔,及与该脱硫塔连接的袋式除尘器,其特征在于,烟气脱硫塔 (6) 顶端设有脱硫剂喷入口 (5),燃煤机组锅炉 (1) 通过烟道 (3) 与脱硫塔 (6) 的脱硫剂喷入口 (5) 相连,烟道 (3) 上设有水雾喷入口 (2),脱硫灰粉仓 (11) 通过蒸汽输送机 (10) 连接到该脱硫剂喷入口 (5),烟气脱硫塔下端设有第一脱硫灰出口 (7) 和第一烟气出口 (7'),其中第一脱硫灰出口 (7) 通过蒸汽输送机 (10) 连接到脱硫剂喷入口 (5),第一烟气出口 (7') 与袋式除尘器 (8) 的烟气进口 (18) 相连,袋式除尘器 (8) 下端设有第二脱硫灰出口 (9)、第三脱硫灰出口 (9'),其中第二脱硫灰出口 (9) 通过蒸汽输送机 (10) 与脱硫剂喷入口 (5) 相连,第三脱硫灰出口 (9') 连接外运设备 (13),袋式除尘器 (8) 上端设有第二烟气出口 (19) 连接烟囱 (14)。

5. 根据权利要求 4 所述的烟气脱硫脱汞设备,其特征在于,所述脱硫塔顶端的脱硫剂喷入口 (5) 的下方设有烟气分布器 (4)。

一种烟气脱硫脱汞的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烟气脱硫脱汞的方法,属环境污染控制技术领域。

背景技术

[0002] 煤炭是中国现阶段主要的一次能源,煤炭消耗量的增长导致 SO₂ 排放量不断快速攀升,每年因酸雨和 SO₂ 污染对生态环境损害和人体健康影响造成大量的经济损失,其减排问题急待解决。燃煤过程不仅排放二氧化硫和氮氧化物,还排放汞等其它污染物。煤燃烧过程中绝大部分汞进入烟气,并排放到大气中,成为大气中汞的重要来源。汞是主要的有害重金属元素之一,尽管量少,但由于燃烧后进入环境能形成积累,在局部区域已造成明显危害,也逐渐引起了关注。燃煤和垃圾焚烧是大气汞污染的重要来源。燃烧后产生的汞一部分以气态形式存在,而一部分则被细小的固体颗粒吸附,形成颗粒形态。燃煤排放的汞对生态环境和人体健康构成了极大的威胁。

[0003] 燃煤烟气中汞蒸气的控制方法主要有三种:1) 向烟气中喷射吸附剂或氧化剂,吸附剂主要以活性炭为主,而氧化剂同为 NaClO 等氧化剂,将零价的汞氧化为可溶性的二价汞,最终通过喷淋等方法去除 SO₂ 和汞;2) 多污染物协同控制,一般认为,基于干法烟气脱硫除尘技术可脱除一部分汞蒸气,基于 SCR 和湿式脱硫技术的多污染物控制技术对烟气中 SO₂ 和汞联合控制有较好的效果,SCR 系统可同时催化氧化零价汞,使其变为可溶性的二价汞,便于后部的湿法烟气脱硫 (FGD) 系统进行脱汞。我国对烟气中汞排放控制技术的研究则刚刚开始,目前国内外脱汞技术主要是采用活性炭吸附或氧化剂的方法,运行成本相对较高。

[0004] 美国 NETL 开发的烟气脱汞技术采用活性炭喷射和除尘技术对汞的脱除率高达 90% 左右,同时对 SO₂ 和 NO_x 也有较好的作用。这项技术的主要缺点是投资高,使用大量的活性炭增加了运行成本,同时,吸收汞饱和后的活性炭的洗脱也很困难,大量的活性炭堆放容易产生二次污染等问题。中国某电厂已从国外引进一套装置,这种方法利用活性炭颗粒同时脱除 SO₂ 和汞,这种技术活性炭再生成本较高,据初步估伏算,采用活性炭进行烟气脱汞时,仅运行费用就在 3-5 万美元 / 磅汞左右。

[0005] 目前也有采利用载溴活性炭和半焦等进行烟气脱汞,但这些方法对脱硫效果不明显,脱汞副产物的再生成本较高。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种高效、低投资和运行费用的烟气脱硫脱汞方法,适用于处理燃煤锅炉和垃圾焚烧烟气。烟气脱硫技术采用石灰 /Ca(OH)₂ 作为脱硫剂,采用循环脱硫灰作为辅助脱硫剂,脱硫后的烟气通过袋式除尘器,通过引风机将净化后的烟气送入烟囱排出。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采取以下技术方案:

[0008] 一种烟气脱硫脱汞的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 预先向烟道内喷水雾,烟气经降温处理后进入脱硫塔,同时通过蒸汽输送机向脱硫塔中喷入石灰 /Ca(OH)₂ 脱硫剂与烟气混合,烟气中的 SO₂ 与石灰 /Ca(OH)₂ 反应,同时石灰 /Ca(OH)₂ 脱硫剂在蒸汽输送被水蒸汽活化,吸附烟气中的汞蒸气,由脱硫塔收集的脱硫灰作为循环脱硫灰通过蒸汽输送机输送到脱硫塔的脱硫剂喷入口与烟气混合后重新进入脱硫塔;

[0010] (2) 将烟气经脱硫脱汞后产生的脱硫灰通过袋式除尘器进行收集,由袋式除尘器收集的部分脱硫灰作为循环脱硫灰经过蒸汽输送机输送到脱硫塔的脱硫剂喷入口与烟气混合后重新进入脱硫塔,对烟气进行脱硫脱汞,其余的脱硫灰外运,净化后的烟气通过引风机送入烟囱排出。

[0011] 石灰在蒸汽输送过程中大部分被消化成为强碱性的 Ca(OH)₂,同时完成石灰的消化和输送。烟气中的 SO₂ 与脱硫剂颗粒中的 Ca(OH)₂ 反应生成 CaSO₃ 并最终氧化成为 CaSO₄。

[0012] 循环脱硫灰中绝大部分为锅炉飞灰,飞灰表面的微孔容易吸附更细小颗粒,堵塞微孔通道,利用水蒸汽输送循环脱硫灰时,水蒸汽能够活化飞灰使得这些细小的颗粒被释放出来,生成更多的微孔;同时飞灰中存在的 Ca、Si 和 Al 在水蒸汽的作用下会发生火山灰反应,生成水合硅酸钙 (CaO · SiO₂ · H₂O)、水合硅酸二钙 (2CaO · SiO₂ · H₂O) 和水合铝酸四钙 (4CaO · Al₂O₃ · 13H₂O),这些物质具有较高的比表面积,同时当水合物接触到热烟气时,其中的水分释放出来,生成更多的孔隙,增加飞灰的比表面积,使得循环脱硫灰具有良好的脱汞能力。同时循环脱硫灰与脱硫剂混合后,大大增加了脱硫灰的比表面积和微孔,多微孔的脱硫剂颗粒有利于吸收烟气中的 SO₂ 和汞蒸气。

[0013] 烟气中的汞蒸气被吸附在颗粒表面微孔中变为颗粒态的汞,大部分二价汞溶解到水滴中,与脱硫剂颗粒及循环脱硫灰颗粒碰撞后附着在其表面及微孔内,形成颗粒态的汞,颗粒态的汞被袋式除尘器捕集下来;同时由于飞灰的吸附和催化吸收作用,使吸附在脱硫剂颗粒表面或微孔内的一部分零价汞转化为二价汞,能显著提高烟气脱汞效果。

[0014] 所述步骤 (1) 中烟气降温至 70 ~ 80℃。

[0015] 所述步骤 (2) 中经袋式除尘器收集的部分脱硫灰通过蒸汽输送机输送到脱硫塔中循环利用。将袋式除尘器收集的一部分脱硫灰循环利用,有利于提高脱硫剂的利用率。

[0016] 循环脱硫灰与石灰的重量比优选为 100 : 1 ~ 120 : 1。

[0017] 石灰粉量与烟气中 SO₂ 的量按摩尔比为 1 左右计算,优选石灰 /Ca(OH)₂ 与 SO₂ 的摩尔比为 1.2,此时脱硫效率可达到 85% 以上。

[0018] 所述蒸汽输送机使用的水蒸汽为 0.8MPa 以下、200℃ 的锅炉废热蒸汽,与气力输送、机械输送相比,蒸汽输送可大大降低能耗,并可降低脱硫脱汞的成本。

[0019] 为实现上述脱硫脱汞的方法,本发明提供一种专用于上述方法的烟气脱硫脱汞设备,包括烟气脱硫塔,及与该脱硫塔连接的袋式除尘器,烟气脱硫塔顶端设有脱硫剂喷入口,脱硫灰粉仓通过蒸汽输送机连接到该脱硫剂喷入口,烟气脱硫塔下端设有脱硫灰出口和烟气出口,其中脱硫灰出口通过蒸汽输送机连接到脱硫剂喷入口,脱硫塔烟气出口与袋式除尘器的烟气进口相连,袋式除尘器下端设有两个脱硫灰出口,其中一个脱硫灰出口通过蒸汽输送机与脱硫剂喷入口相连,另一个脱硫灰出口连接外运设备,袋式除尘器上端设有烟气出口连接烟囱。

[0020] 所述脱硫塔顶端的脱硫剂喷入口的下方设有烟气分布器。脱硫剂、循环脱硫灰在

脱硫剂喷入口喷放,经烟气分布器后气、液、固三相混合均匀,提高了烟气中汞和 SO_2 与脱硫剂的混合均匀程度。

[0021] 与现有技术相比,本发明烟气脱硫脱汞的方法具有以下优点:

[0022] (1) 本发明的方法采用石灰 $/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为脱硫剂,采用循环脱硫灰作为辅助脱硫剂,通过预先向烟气中喷水进行降温,有利于汞蒸气变为固态的汞,被后部的袋式除尘器等收集下来;大部分二价汞溶解到水滴中,与脱硫剂及循环脱硫灰颗粒碰撞后附着在其表面及微孔内;同时循环脱硫灰与与脱硫剂混合具有较大的比表面积,对汞蒸气有较强的吸附能力,对各种形态的汞都有很好的吸收效果。

[0023] (2) 干法烟气脱硫与除尘技术结合时,采用静电除尘器时飞灰中汞的含量为 $0.16 \sim 0.29\text{mg}/\text{kg}$,而袋式除尘器收集的飞灰中汞的含量可达 $0.38 \sim 0.43\text{mg}/\text{kg}$,由于飞灰具有较大的比表面积和丰富的孔隙度,对汞蒸气有一定的吸附能力,将袋式除尘器收集的一部分脱硫灰循环利用,有利于提高脱硫剂的利用率。同时,飞灰中的残炭在 MgO 以及 Fe_2O_3 的催化氧化作用下对零价汞转化为二价汞也有效果,有利于将气态的零价汞变为溶液态或颗粒态的汞,并最终通过袋式除尘器收集下来。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明烟气脱硫脱汞设备的结构示意图。

[0025] 图 2 为本发明石灰输送流程图。

[0026] 图 3 为本发明脱硫灰循环输送流程图。

具体实施方式

[0027] 以下针对一台燃煤机组锅炉,结合附图对本发明作进一步详细描述:

[0028] 本发明的方法中所使用的脱硫脱汞设备结构如下:如图 1 所示,本发明烟气脱硫脱汞设备的结构示意图,其中燃煤机组锅炉 1 通过烟道 3 与脱硫塔 6 的脱硫剂喷入口 5 相连,烟道 3 上设有水雾喷入口 2,该水雾喷入口 2 通过水流计 16 与工艺水箱 17 相连接,脱硫剂喷入口 5 的下方设有烟气分布器 4,脱硫塔下端设有一个脱硫灰出口 7 和一个烟气出口 7',其中脱硫灰出口 7 通过蒸汽输送机 10 与脱硫剂喷入口 5 相连,烟气出口 7' 与袋式除尘器 8 的烟气进口 18 相连,袋式除尘器 8 下端设有两个脱硫灰出口 9、9' 和一个烟气出口 19,其中出口 9 依次通过脱硫灰粉仓 11、定量螺旋给料机 12 和蒸汽输送机 10 连接到脱硫剂喷入口 5,出口 9' 连接脱硫灰外运设备 13 袋式除尘器 8 上端设有出口 19 连接烟囱 14。装有石灰的脱硫灰粉仓 11 通过蒸汽输送机 10 连接到脱硫剂喷入口 5。

[0029] 在烟气脱硫脱汞过程中,首先将烟气温度降低至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 后通入脱硫塔,同时采用 200°C 左右的锅炉废热蒸汽作为输送动力源,利用蒸汽流量计 15 将水蒸气控制在 0.8MPa 以下,通过蒸汽输送机将螺旋给料机中的脱硫剂石灰粉输送到脱硫剂喷入口与烟气混合进入脱硫塔内,脱硫塔烟气中颗粒物的浓度可达 $200 \sim 300\text{g}/\text{Nm}^3$ 。如图 2 所示,为本发明石灰输送流程图,石灰通过定量螺旋给料机及蒸汽输送机输送到脱硫剂喷入口与锅炉烟气混合,石灰在蒸汽输送过程中同时完成石灰的消化和输送,其中大部分被消化成为强碱性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。如图 3 所示为本发明脱硫灰循环输送流程图, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与烟气中的 SO_2 反应后,生成的脱硫灰作为循环脱硫灰导入螺旋给料机通过蒸汽输送机重新与烟气混合,进入塔内进

一步脱除烟气中的 SO_2 和汞；同样的，袋式除尘器中产生的脱硫灰也可以作为循环脱硫灰循环利用。

[0030] 实施例 1

[0031] 一台 50MW 燃煤机组锅炉，锅炉负荷为 188t/h，燃煤含硫量为 0.5%，燃煤汞含量为 0.11mg/kg。出口的烟气温度为 139.9℃，烟气量为 234000 ~ 236000Nm³/h，烟气 SO_2 浓度为 920mg/Nm³。采用蒸汽输送脱硫剂和辅助脱硫剂的干法烟气脱硫除尘，脱硫除尘后烟气的温度为 76 ~ 79℃，处理后烟气中 SO_2 浓度为 89mg/Nm³，采用该方法可去除烟气中 98.6% 左右的汞蒸气，脱硫灰中汞的含量可达到 1.58mg/kg。

[0032] 脱硫灰在蒸汽输送后物化性质发生明显的变化，一部分 CaO 转变为结构多孔的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，提高了脱硫灰对汞的吸附能力。脱硫灰在水蒸汽活化后 BET 比表面积明显增加，活化前飞灰的比表面积为 37.8m²/g，而活化后则变为 45.5m²/g。蒸汽活化不仅提高了脱硫剂的微细孔隙和比表面积，也提高了 SO_2 和汞的吸附能力，达到提高脱硫脱汞效率的目的。蒸汽活化时间为 1min，活化温度为 200℃。发现蒸汽活化后的脱硫飞灰颗粒表面有大量的微孔，这种微孔增加了对 SO_2 和汞的吸附能力。

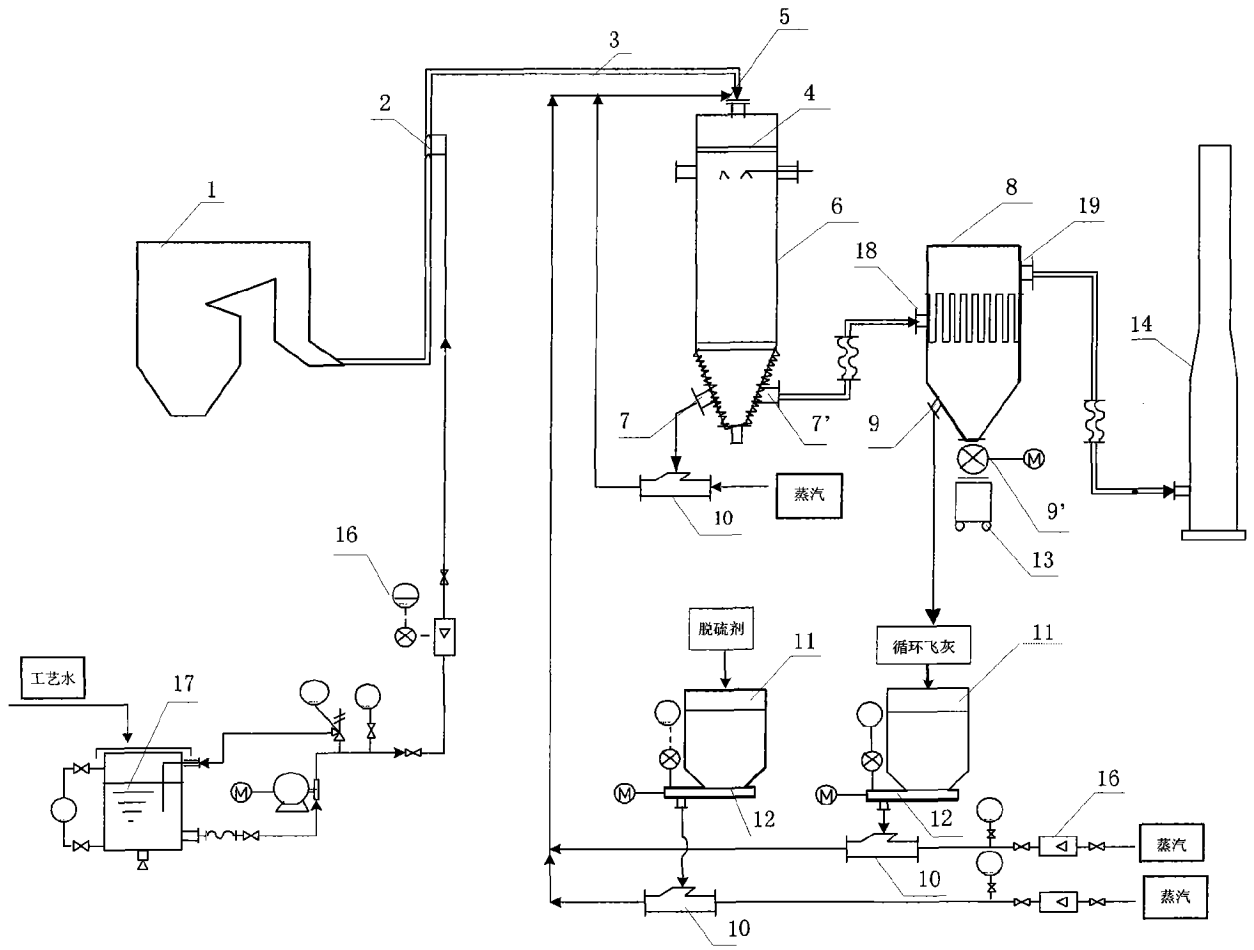


图 1

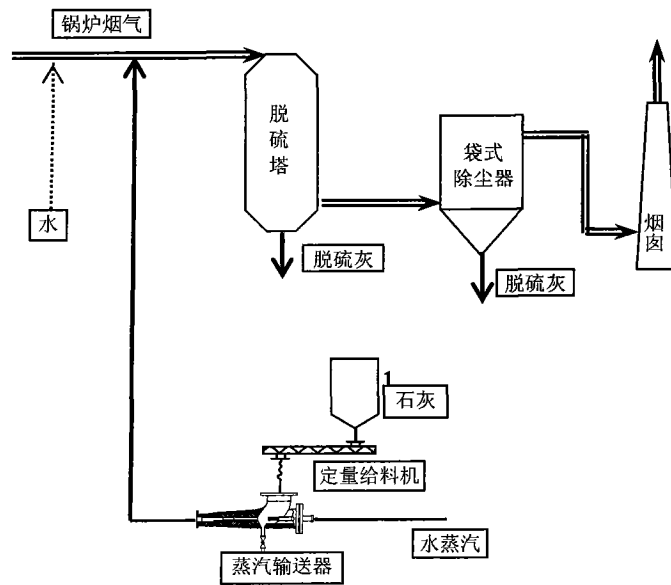


图 2

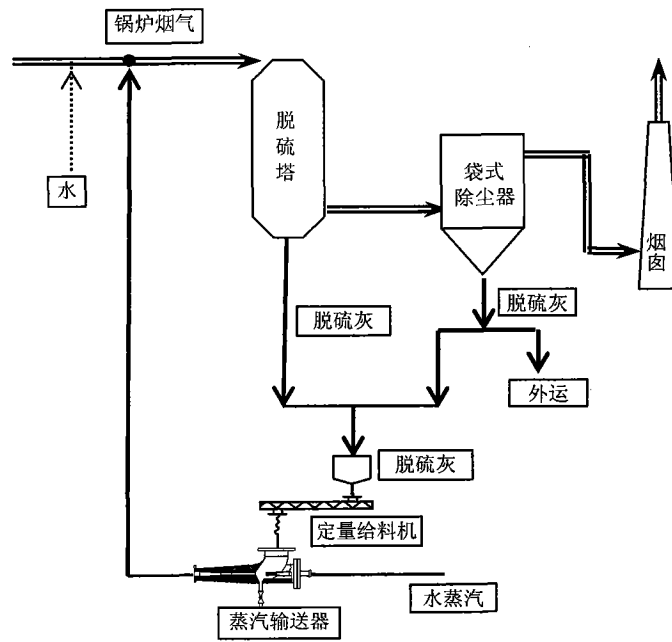


图 3