



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108619871 B

(45)授权公告日 2020.09.11

(21)申请号 201710177444.6

(22)申请日 2017.03.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108619871 A

(43)申请公布日 2018.10.09

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司大连
石油化工研究院

(72)发明人 王明星 阮宗林 李欣 姜阳

(51)Int.Cl.

B01D 53/50(2006.01)

B01D 53/78(2006.01)

B01D 50/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1327870 A,2001.12.26

CN 105833679 A,2016.08.10

CN 106362569 A,2017.02.01

CN 104251495 A,2014.12.31

EP 2127728 A1,2009.12.02

US 5480619 ,1996.01.02

CN 105523677 A,2016.04.27

CN 204786491 U,2015.11.18

CN 106334441 A,2017.01.18

EP 1844842 A3,2007.11.14

审查员 叶晓雨

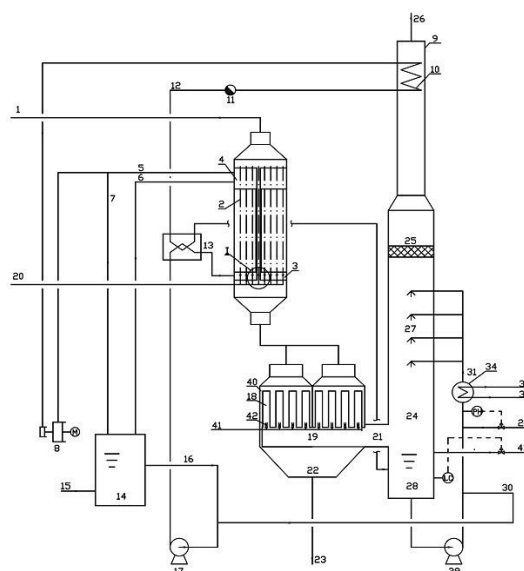
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种烟气及烟气脱硫废水的处理方法及装置

(57)摘要

本发明涉及一种烟气及烟气脱硫废水的处理方法,在烟气/脱硫废水换热器中利用烟气对脱硫废水进行换热升温,在烟气出口处设喷嘴,喷射NaOH溶液使烟气温度降至酸露点温度,此时烟气进入袋式除尘器中脱除粉尘和硫酸盐/硫酸液滴,随后进入脱硫塔;在脱硫塔中进行脱硫净化和加热升温,塔底废水部分作为循环吸收液,其它以脱硫废水形式进入板式换热器;板式换热器利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对脱硫废水进行预热,预热后废水进入烟气/脱硫废水换热器。本发明在充分利用烟气余热的基础上,实现了净化烟气满足排放要求和烟气脱硫废水零排放的双重目的,同时消除了“白烟”和“蓝烟”,降低了烟气脱硫和脱硫废水的综合处理成本。



1. 一种烟气及烟气脱硫废水的处理方法,其特征在于包括如下内容:在烟气/脱硫废水换热器中利用烟气对脱硫废水进行换热升温,在烟气出口处设喷嘴,喷淋NaOH溶液使烟气温度降至酸露点温度,此时烟气进入袋式除尘器;在袋式除尘器中脱除烟气中的粉尘和硫酸盐/硫酸液滴,随后进入脱硫塔;烟气在脱硫塔中进行脱硫净化和加热升温,塔底废水部分作为循环吸收液进行循环吸收,其它以烟气脱硫废水形式进入板式换热器;板式换热器利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对烟气脱硫废水进行预热,预热后废水进入烟气/脱硫废水换热器;烟气/脱硫废水换热器上部设气液分离器,气液分离后的气相经压缩后进入排气筒内,对净化烟气进行加热,使之达到不饱和状态,产生的蒸汽凝结水进入板式换热器用于预热烟气脱硫废水,经换热后的凝结水作为烟气脱硫系统补充水。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述烟气/脱硫废水换热器为套管式换热器,套管间隙为0.5-20mm,两者逆流换热,烟气走内管,脱硫废水走外管,外管内脱硫废水流速为1-5m/s。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:在内管烟气出口处设置NaOH溶液喷嘴,控制喷嘴插入换热管内管的深度为5-20mm。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:烟气/脱硫废水换热器底部设有进料箱,烟气脱硫废水通过进料箱进入换热器外管后与内管烟气进行换热,换热时脱硫废水以液膜形式流动于内外管之间。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:根据入口烟气中SO₃浓度的不同,使喷淋NaOH溶液后烟气温度降至90-130℃,喷淋的NaOH溶液的质量浓度为0.2%-10%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:控制进入烟气/脱硫废水换热器前的烟气脱硫废水温度为60-100℃。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:控制进入烟气/脱硫废水换热器前的烟气脱硫废水温度为70-90℃。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:气液分离器分离后气相与结晶槽产生二次蒸汽合并后进入蒸汽压缩机,控制蒸汽压缩机出口压力为0.1-0.5MPaG,压缩后蒸汽进入排气筒内加热盘管。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:袋式除尘器为并列设置的两组及以上,均设有反吹清灰系统,可以交替运行;控制袋式除尘器的过滤速度为0.5-5.0m/s,当袋式除尘器压降达到0.5-1.3kPa时,启动反吹清灰系统。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:反吹清灰系统主要包括压缩空气管线和文丘里管,文丘里管设于每个除尘布袋底部出口处,用于对除尘布袋进行反吹清灰;压缩空气管线位于袋式除尘器排气管内,排气管与脱硫塔通过连接烟道连通,除尘后烟气通过连接烟道进入脱硫塔。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:脱硫塔内由上至下依次为排气筒、除雾器、脱硫反应区和吸收液持液槽;其中,排气筒内设有加热盘管,用于加热净化烟气;除雾器为丝网除雾器、人字形除雾器、电除雾器或填料式除雾器;脱硫反应区采用喷淋形式或进一步装填填料形式;吸收液持液槽内设有液位在线检测与控制系统,通过调节新鲜水的补充量控制吸收液持液槽内液位高度。

12. 根据权利要求1或11所述的方法,其特征在于:脱硫塔内吸收剂为质量浓度为1%-

40%的NaOH溶液,通过控制循环吸收液pH值为6.5-8.5以调节新鲜吸收剂的补充量,循环吸收液的液气比3:1-8:1。

13.根据权利要求1所述的方法,其特征在于:吸收液循环管线上设置有循环水冷却系统,冷却后的循环吸收液的温度为40-45℃。

14.根据权利要求1所述的方法,其特征在于:经板式换热器换热后的凝结水温度为50-90℃。

15.根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述烟气为含有SO_x和粉尘的催化裂化再生烟气、燃煤锅炉烟气、燃油锅炉烟气,含硫烟气的初始温度为150-200℃。

16.根据权利要求1所述的方法,其特征在于:烟气脱硫方法为钠法脱硫,烟气脱硫废液为亚硫酸钠溶液或经氧化后的硫酸钠溶液。

17.一种用于权利要求1-16任一所述处理方法的烟气脱硫废水的处理装置,其特征在于:主要包括烟气/脱硫废水换热器、袋式除尘器、脱硫塔、板式换热器和结晶槽,其中,烟气/脱硫废水换热器用于利用烟气对脱硫废水进行换热升温,在烟气出口处设有NaOH溶液喷嘴,使烟气温度降至酸露点温度,此时烟气进入袋式除尘器;袋式除尘器用于脱除烟气中的粉尘和硫酸盐/硫酸液滴,除尘后烟气进入脱硫塔;脱硫塔用于对降温后烟气进行脱硫净化和加热升温,塔底废水部分作为循环吸收液,其它以烟气脱硫废水进入板式换热器;板式换热器利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对烟气脱硫废水进行预热升温,预热后脱硫废水进入烟气/脱硫废水换热器;结晶槽用于对烟气/脱硫废水换热器产生的含盐悬浮液进行结晶处理,回收盐结晶。

一种烟气及烟气脱硫废水的处理方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于环保废水和废气处理领域,具体涉及一种钠法烟气脱硫及产生的烟气脱硫废水的处理方法及装置。

背景技术

[0002] 自2003年以来,我国SO₂排放总量一直居高不下,2014年我国SO₂排放总量1974.4万吨,自2003年以来首次低于2000万吨。常用的烟气脱硫方法主要包括干法和湿法两种,与干法脱硫相比,湿法脱硫设备小,操作简单,且脱硫效率高,应用较为广泛,如钠法、镁法、氨法和钙法等,其中以钠法和钙法最多。湿法脱硫还可根据生成物是否可用,分为抛弃法和回收法,目前使用的回收法是石灰石-石膏法,但副产物-石膏的附加值较低,供过于求,同时石灰石-石膏法易造成设备或管道结垢和堵塞,脱硫装置操作较繁琐,现场卫生状况也较差。氨法脱硫虽能回收烟气中的硫资源,但产品硫酸铵可使土壤板结,现已很少单独使用,而且烟气中的重金属离子也全部进入硫酸铵产品中,对土壤造成二次污染,进而危害人类身体健康。钠法烟气脱硫为抛弃法,但因吸收效率高和吸收速率快,在对环保指标要求较高的地区经常采用。钠法烟气脱硫废水中的亚硫酸钠浓度通常约为7.5%-20%,为保证脱硫废水能够满足排放要求,在建设烟气脱硫装置时,必须同时建设烟气脱硫废水氧化处理装置。由于亚硫酸钠氧化速率较慢,通常需要5-8h,投资、占地和操作费用均较高。另外,钠法烟气脱硫装置排放的废水中具有很高的盐含量,而含盐废水的排在很多地方已被明令禁止,因此,如何实现脱硫废水“零排放”和脱硫净化烟气达标排放双重目标成为人们特别关心的问题。

[0003] 对高含盐废水的主要处理技术包括反渗透膜分离技术和多效蒸发技术。反渗透技术具有技术成熟等特点,但原水预处理流程较长、高含盐废水极易造成膜的堵塞,而且浓缩水得不到合理的利用,无法实现真正意义上的“零排放”。多效蒸发技术可以做到高倍数的浓缩,但对换热设备材质要求较高,投资随之增加。

[0004] 此外,烟气脱硫装置净化烟气温度一般为40-60℃,大于环境温度,而且都是饱和烟气,当净化烟气经排气筒进入大气后,烟气中的饱和水汽遇冷凝结成水滴滴落到排气筒周围,形成“白烟”和“下雨”现象,这也是烟气脱硫装置普遍存在的现象。对该问题的解决方案之一就是设置烟气/净化烟气换热器,通过提高净化烟气温度使之处于不饱和状态,或者在净化烟气排空前设置冷凝装置,脱除烟气中的水分,但是两种方案均存在设备庞大,投资高等不足。因此,对该问题目前并没有切实可行的解决措施。

[0005] 燃煤中可燃性硫在燃烧过程中会有约0.5%-2.0%被氧化转化为SO₃;催化裂化装置再生烟气中约有5.0%-10%的SO₂被转化为SO₃;由于烟气脱硝装置广泛使用V₂O₅基催化剂,在经过脱硝处理后,烟气中有>1.0%的SO₂被转化为SO₃。当温度超过200℃时,只要烟气中存在一定量水蒸汽,则大部分SO₃都被转化为H₂SO₄蒸汽。当烟气温度低于H₂SO₄蒸汽的露点温度时,H₂SO₄蒸汽便冷凝形成硫酸液滴,其中粒径0.5-3μm的硫酸液滴会形成硫酸气溶胶或硫酸雾。通常,吸收塔均是按照脱除SO₂设计,当含SO₃的烟气进入吸收塔后,绝大部分SO₃以硫酸气溶胶的形式排入大气,而当净化烟气中SO₃浓度较高且含有硫酸气溶胶及其二次粒子时,

其颗粒直径与可见光波长相当,对管线产生瑞利散射,在太阳管照射的反射侧烟气的烟羽呈现蓝色,而另一侧则呈现黄色。文献《燃煤烟气中SO₃成因、影响及其减排对策》中,提及采用湿式静电除尘除雾器去除SO₃,脱除率可以达到95%,但建设和运行费用比较高。

[0006] CN102335553A将钠基烟气脱硫废水通入双极膜电渗析装置,依靠膜的选择性透过作用和电解装置,使脱硫吸收剂再生,并副产硫酸,实现了脱硫废水“零排放”,但该技术电耗较高。CN103936220A首先将脱硫废水进行固液分离,然后利用蒸汽机械再压缩技术(MVR)回收亚硫酸钠或铵盐,该技术较好的解决了脱硫废水零排放问题,但烟气温度未得到降低,水耗仍较大,而且未涉及“白烟”问题。CN104801162A以氨水分别为还原剂和吸收剂对烟气进行脱硝和脱硫处理,净化烟气以湿式电除雾器脱除雾滴,可消除“烟羽”和“蓝烟”现象,但由于净化烟气排空前仍为饱和气体,温度较高,仍无法有效解决“白烟”问题,而且电除雾器电耗非常大。CN105152405A以氨和CO₂为原料配置汲取液,从而大大提高反渗透膜对烟气脱硫废水中水的透过性,脱硫废水得到浓缩,然后分别采用精馏塔和汽提塔对汲取液和浓盐水进行净化处理脱除氨和CO₂,最后对浓盐水进行结晶。该技术虽可实现脱硫废水零排放,但流程过长,设备投资较高。CN204786491U以锅炉省煤器后的高温烟气对脱硫废水进行蒸发回收固体,并以空气为热媒利用低温换热器中烟气余热对脱硫除尘后的净化烟气进行升温,解决了脱硫废水零排放和“白烟”问题。但该技术需要对锅炉省煤器进行较大的改动,以布置脱硫废水加热系统,投资较高;并且采用高温烟气蒸发后的水分与烟气一同进入到脱硫塔中循环利用,增加了脱硫废液的处理规模。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种烟气及烟气脱硫废水的处理方法及装置。本发明在充分利用烟气余热的基础上,实现了净化烟气满足排放要求和烟气脱硫废液零排放的双重目的,同时消除了“白烟”和“蓝烟”,降低了烟气脱硫和脱硫废液的综合处理成本。

[0008] 本发明提供的烟气脱硫废水的处理方法,包括如下内容:在烟气/脱硫废水换热器中利用烟气对脱硫废水进行换热升温,并在烟气出口处设喷嘴,喷淋NaOH溶液使烟气温度降至酸露点温度,此时烟气进入袋式除尘器;在袋式除尘器中脱除烟气中的粉尘和硫酸盐/硫酸液滴,随后烟气进入脱硫塔;烟气在脱硫塔中进行脱硫净化和加热升温,塔底废水部分作为循环吸收液进行循环吸收,其它以烟气脱硫废水形式进入板式换热器;板式换热器利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对烟气脱硫废水进行预热,预热后废水进入烟气/脱硫废水换热器;烟气/脱硫废水换热器上部设有气液分离器,气液分离后的气相蒸汽经压缩后进入排气筒内,对净化烟气进行加热,使之达到不饱和状态,产生的蒸汽凝结水进入板式换热器用于预热烟气脱硫废水,经换热后的凝结水作为烟气脱硫系统补充水。

[0009] 本发明中,所述烟气/脱硫废水换热器为套管式换热器,套管间隙为0.5-20mm,两者逆流换热,烟气走内管,脱硫废水走外管,外管内脱硫废水流速为1-5m/s。在内管烟气出口处设置NaOH溶液喷嘴,控制喷嘴插入换热管内管的深度为5-20mm,使产生的硫酸雾滴及硫酸钠盐及时从内管排出,防止腐蚀内管出口。

[0010] 本发明中,在烟气/脱硫废水换热器底部设进料箱,烟气脱硫废水通过进料箱进入换热器外管后与内管中烟气进行换热,换热时脱硫废水以液膜形式流动于内外管之间,热

交换速率加快,液相蒸发产生的蒸汽的扰动作用及液相流体的快速流动冲刷可防止盐晶粒在内外管间隙间的沉积和聚结。

[0011] 本发明中,根据入口烟气中 SO_3 浓度的不同,使喷淋 NaOH 溶液后烟气温度降至酸露点温度,一般为 $90\text{--}130^\circ\text{C}$,优选 $100\text{--}120^\circ\text{C}$ 。喷射 NaOH 溶液的质量浓度一般为 $0.2\%\text{--}10\%$ 。

[0012] 本发明中,控制进入烟气/脱硫废水换热器前的烟气脱硫废水温度为 $60\text{--}100^\circ\text{C}$,优选 $70\text{--}90^\circ\text{C}$ 。

[0013] 本发明中,在烟气/脱硫废水换热器上部设气液分离器,脱硫废水在换热管加热后进入气液分离器,气液分离后的液相为含盐悬浮液,进入结晶槽处理,产生的盐结晶作为产品回收,产生的上清液与脱硫塔排出的烟气脱硫废液混合后一同进入板式换热器预热。气液分离后的气相蒸汽与结晶槽产生二次蒸汽合并后进入蒸汽压缩机,蒸汽压缩机用于对蒸汽提供输送动力和加压升温,控制蒸汽压缩机出口压力为 $0.1\text{--}0.5\text{MPaG}$,压缩后蒸汽进入排气筒内加热盘管。

[0014] 本发明中,烟气/脱硫废水换热器出口烟气为含一定量水蒸气与硫酸雾滴/硫酸钠的烟气,进入袋式除尘器处理。袋式除尘器为并列设置的两组及以上,均设有反吹清灰系统,可以交替运行。控制袋式除尘器的过滤速度为 $0.5\text{--}5.0\text{m/s}$,当布袋除尘器压降达到 $0.5\text{--}1.3\text{kPa}$ 时,启动反吹清灰系统。反吹清灰系统主要包括压缩空气管线和文丘里管,文丘里管设于每个除尘布袋底部出口处,用于对除尘布袋进行反吹清灰;压缩空气管线位于袋式除尘器排气管内,排气管与脱硫塔通过连接烟道连通,除尘后烟气通过连接烟道进入脱硫塔。

[0015] 本发明中,脱硫塔内由上至下依次为排气筒、除雾器、脱硫反应区和吸收液持液槽。其中,排气筒内设有加热盘管,用于加热净化烟气。除雾器为丝网除雾器、人字形除雾器、电除雾器或填料式除雾器,优选电除雾器,操作电压为 $30\text{--}80\text{kV}$ 。脱硫反应区可以直接采用喷淋形式或进一步装填填料形式。吸收液持液槽内还设有液位在线检测与控制系统,通过调节新鲜水的补充量控制吸收液持液槽内液位高度。

[0016] 本发明中,脱硫塔内吸收剂为质量浓度为 $1\%\text{--}40\%$,优选 $20\%\text{--}30\%$ 的 NaOH 溶液,通过控制循环吸收液 pH 值为 $6.5\text{--}8.5$ 以调节新鲜吸收剂的补充量,循环吸收液的液气比 $3:1\text{--}8:1$,优选 $3:1\text{--}5:1$ 。

[0017] 本发明中,吸收液循环管线上设置有循环水冷却系统,冷却后的循环吸收液的温度为 $40\text{--}45^\circ\text{C}$,可将脱硫净化烟气的温度保持在 $43\text{--}48^\circ\text{C}$ 的较低温度,脱硫净化烟气中的水蒸汽含量处于较低水平,在对脱硫净化烟气加热后,其不饱和度增加,使得烟气在排空后能够及时消散,而不致产生“白烟”或“下雨”现象。

[0018] 本发明中,烟气脱硫废水在进入烟气/脱硫废水换热器前首先在板式换热器预热,利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对烟气脱硫废水进行预热,经板式换热器换热后的凝结水温度为 $50\text{--}90^\circ\text{C}$ 。

[0019] 本发明中,所述烟气为含有 SO_x 、粉尘等的含硫烟气,如可以是催化裂化再生烟气、燃煤锅炉烟气、燃油锅炉烟气、工艺炉尾气或工艺尾气等,含硫烟气的初始温度通常为 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 。

[0020] 本发明中,烟气脱硫方法为钠法脱硫,烟气脱硫废液为亚硫酸钠溶液或经氧化后的硫酸钠溶液,其中亚硫酸钠的质量浓度为 $7.5\%\text{--}20\%$,硫酸钠的质量浓度为 $8.4\%\text{--}22\%$ 。

[0021] 本发明还提供了用于上述烟气及烟气脱硫废水的处理装置,主要包括烟气/脱硫

废水换热器、袋式除尘器、脱硫塔、板式换热器和结晶槽,其中,烟气/脱硫废水换热器用于利用烟气对脱硫废水进行换热升温,在烟气出口处设有NaOH溶液喷嘴,使烟气温度降至酸露点温度,此时烟气进入袋式除尘器;袋式除尘器用于脱除烟气中的粉尘和硫酸盐/硫酸液滴,除尘后烟气进入脱硫塔;脱硫塔用于对降温后烟气进行脱硫净化和加热升温,塔底废水部分作为循环吸收液,其它以烟气脱硫废水进入板式换热器;板式换热器利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对烟气脱硫废水进行预热升温,预热后脱硫废水进入烟气/脱硫废水换热器;结晶槽用于对烟气/脱硫废水换热器产生的含盐悬浮液进行结晶处理,回收盐结晶。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0023] (1)通过在烟气/脱硫废水换热器设NaOH溶液喷嘴以及喷嘴在换热管内的插入深度,对换热后烟气喷射适量NaOH溶液,使其中SO₃转化为硫酸液滴/硫酸钠,增加了烟气中水蒸汽含量,提高了烟气酸露点,减轻了酸露点下硫酸对金属管道或设备的腐蚀,而且可使烟气中部分SO₃转化为盐晶微粒,通过袋式除尘器可将烟气中0.1μm以上的颗粒全部过滤掉,从而将烟气中的硫酸液滴/硫酸钠连同粉尘一起捕集下来,提高了处理效果,消除了“蓝烟”。

[0024] (2)通过降低循环吸收液温度,以降低净化烟气温度,从而降低其中的水蒸汽含量;并利用烟气脱硫废水处理过程产生的蒸汽对净化烟气进行换热升温,以提高烟气不饱和度,可将脱硫净化烟气温度升高20-40℃,从而消除排气筒周围的“白烟”,热量得到有效利用,换热设备所占用空间大大减小。

[0025] (3)烟气/脱硫废水换热器、板式换热器等均为常压设备,降低了设备投资和运行能耗;烟气/脱硫废水换热器、结晶槽等产生的蒸汽热量均得到有效利用,并且产生的蒸汽凝结水为软化水,可直接作为脱硫装置补水,不仅减少了烟气脱硫系统新鲜水补充量,而且可以避免吸收剂雾化喷嘴的堵塞。

[0026] (4)烟气脱硫装置排气筒一般高20-40m,加热盘管设置其中,无需占用更多空间。与常规多效蒸发工艺相比,本发明回收盐结晶方法操作费用大大减少。

附图说明

[0027] 图1是本发明处理方法与装置的一种流程示意图。

[0028] 图2是本发明布袋除尘器、排气管、连接烟道的结构示意图。

[0029] 图3是烟气/脱硫废水换热器套管与套管内喷嘴的结构示意图。

[0030] 其中:1-烟气,2-烟气/脱硫废水换热器,3-脱硫废水进料箱,4-气液分离器,5-蒸汽,6-含盐悬浮液,7-二次蒸汽,8-蒸汽压缩机,9-排气筒,10-加热盘管,11-疏水阀,12-凝结水,13-板式换热器,14-结晶槽;15-盐结晶,16-上清液,17-一级循环泵,18-除尘布袋,19-排气管,20-NaOH溶液,21-连接烟道,22-灰斗,23-灰尘,24-脱硫塔,25-除雾器,26-净化烟气,27-脱硫反应区,28-吸收液持液槽,29-二级循环泵,30-烟气脱硫废水,31-循环吸收液,32-循环冷却水进,33-循环冷却水出,34-吸收液冷却器,35-袋式除尘器器壁,36-喷嘴,37-套管式换热器器壁,38-换热套管外管,39-换热套管内管,40-袋式除尘器,41-压缩空气管线,42-文丘里管,43-补充水。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明处理方法及处理装置进行详细说明,但不因此限制本发明。

[0032] 本发明烟气及烟气脱硫废水的处理装置如图1所示,主要包括烟气/脱硫废水换热器2、袋式除尘器40、脱硫塔24、板式换热器13、蒸汽压缩机8和结晶槽14。其中,烟气/脱硫废水换热器2用于利用烟气1对脱硫废水进行换热升温,在烟气出口处设有NaOH溶液喷嘴36,使烟气温度降至酸露点温度,此时烟气进入袋式除尘器40;袋式除尘器40用于脱除烟气中的粉尘和硫酸盐/硫酸液滴,除尘后烟气进入脱硫塔24;脱硫塔24用于对降温后烟气进行脱硫净化和加热升温,塔底废水部分作为循环吸收液31,其它以烟气脱硫废水30进入板式换热器13;板式换热器13利用排气筒内加热盘管产生的蒸汽凝结水对烟气脱硫废水进行预热升温,预热后脱硫废水进入烟气/脱硫废水换热器2;烟气/脱硫废水换热器上部设有气液分离器4,气液分离后的液相含盐悬浮液6流入结晶槽14进行结晶处理,产生盐结晶15。气液分离后的气相蒸汽5与结晶槽产生二次蒸汽7合并后进入蒸汽压缩机8,压缩后蒸汽进入排气筒9内加热盘管10,利用蒸汽潜热对净化烟气26进行加热,使之达到不饱和状态,产生的蒸汽凝结水12通过疏水阀11进入板式换热器用于预热烟气脱硫废水,经换热后的凝结水作为烟气脱硫系统补充水。吸收液冷却器34用于对循环吸收液进行降温。

[0033] 本发明中烟气/脱硫废水换热器为套管式换热器,套管间隙为5mm,两者逆流换热,烟气走内管39,脱硫废水走外管38。在内管烟气出口处设置喷嘴36,插入内管的深度为10mm。烟气/脱硫废水换热器底部设有脱硫废水进料箱3,烟气脱硫废水通过进料箱进入换热器外管与内管中烟气进行换热。

[0034] 本发明袋式除尘器为并列设置的两组,均设有反吹清灰系统,可以交替运行。反吹清灰系统包括压缩空气管线41和文丘里管42,文丘里管设于每个除尘布袋18底部出口处内,用于对除尘布袋进行反吹清灰;压缩空气管线41位于排气管19内,除尘后烟气通过排气管后的连接烟道21进入脱硫塔。袋式除尘器底部设有灰斗22,用于收集灰尘23。

[0035] 本发明中脱硫塔24由上至下依次为排气筒9、除雾器25、脱硫反应区27和吸收液持液槽28。其中,排气筒9内设有加热盘管10,用于加热净化烟气;除雾器25为湿式电除雾器、丝网除雾器、人字形除雾器或填料式除雾器。脱硫反应区27可以直接采用喷淋形式或进一步装填填料形式,吸收剂为NaOH溶液,质量浓度为1%-40%,优选20%-30%。吸收液持液槽28液相通过二级循环泵29后分为两路,一路作为循环吸收液31,控制循环吸收液的pH值为6.5-8.5以调节新鲜吸收剂的补充量,循环吸收液的液气比3:1-8:1,优选3:1-5:1。循环吸收液入口管线上设有吸收液冷却器31,包括循环冷却水进32和循环冷却水出33,经循环水冷却系统冷却后的循环吸收液温度40-45℃。吸收液持液槽内还设置有液位在线检测与控制系统,主要是保证离心泵不会抽空,一般够二级循环泵5min的流量,通过控制持液槽内液位高度调节新鲜补充水43的补充量。另一路作为脱硫废水30与结晶槽14产生的上清液16合并后经过一级循环泵17进入到板式换热器13中预热。

[0036] 本发明烟气及烟气脱硫废水的处理方法是采用上述装置实现的。烟气脱硫废水在板式换热器中经蒸汽凝结水预热升温后,进入烟气/脱硫废水换热器,当烟气依次经换热降温和喷淋降温至酸露点后,烟气中的SO₃与水蒸汽结合生成硫酸雾/硫酸液滴,加入NaOH溶液以中和产生的部分硫酸雾或硫酸液滴,使之转化为Na₂SO₄,可减轻酸露点下硫酸对金属设

备或管道的腐蚀。此时,将发生以下反应: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。在回收盐结晶的同时,利用脱硫废水蒸发过程中产生的蒸汽即可将脱硫净化烟气升温 $25\sim 50^\circ\text{C}$,从而消除“白烟”现象。而通过增加蒸汽含量使烟气降至酸露点温度,并利用NaOH溶液和袋式除尘器脱除烟气中的 SO_3 ,从而消除蓝烟。

[0037] 本发明所处理废水也可为经氧化后的脱硫废水,此时,盐结晶将以硫酸钠形式析出。

[0038] 实施例1

[0039] 某锅炉烟气经脱硝处理后的含硫烟气组成如表1所示。

[0040] 表1 某锅炉烟气经脱硝后的含硫烟气组成

[0041]	烟气性质/组成	参数大小
	温度	180°C
	烟气量	$185000 \text{ Nm}^3/\text{h}$
	SO_2 含量	$1500 \text{ mg}/\text{Nm}^3$
	SO_3 含量	$160 \text{ mg}/\text{Nm}^3$
	CO_2 浓度	$13.0 \text{ vol}\%$
	O_2 浓度	$3.0 \text{ vol}\%$
	N_2 浓度	$74.3 \text{ vol}\%$
	H_2O	$10.0 \text{ vol}\%$
	粉尘	$150 \text{ mg}/\text{Nm}^3$
	NO_x	$80 \text{ mg}/\text{Nm}^3$

[0042] 根据以下公式计算脱硫处理前后的烟气酸(硫酸)露点温度:

$$[0043] \quad t_{\text{d}} = 186 + 20 \lg[H_2O] + 26 \lg[SO_3]$$

[0044] 其中, $[H_2O]$ ——烟气中水蒸气的含量, vol%。

[0045] $[SO_3]$ ——烟气中三氧化硫含量, vol %。

[0046] 不同水蒸汽含量和不同 SO_3 浓度下的硫酸露点温度见表2所示。保持套管式换热器中与脱硫废水换热后的烟气温度在 $120\sim 130^\circ\text{C}$,在烟气管道内不会产生酸露点腐蚀。

[0047] 表2 不同水蒸汽含量不同 SO_3 浓度下的烟气露点温度

SO_3 浓度, mg/Nm^3	水蒸汽含量, %							
	8	9	10	11	12	13	14	15
80	95.17	96.19	97.11	97.93	98.69	99.39	100.03	100.63
100	97.69	98.71	99.63	100.45	101.21	101.90	102.55	103.15
120	99.75	100.77	101.68	102.51	103.27	103.96	104.61	105.21
140	101.49	102.51	103.43	104.25	105.01	105.70	106.35	106.95
160	103.00	104.02	104.93	105.76	106.52	107.21	107.86	108.46
180	104.32	105.35	106.26	107.09	107.85	108.54	109.19	109.79
200	105.51	106.54	107.45	108.28	109.04	109.73	110.38	110.97

[0049] 采用本发明附图1所述的处理装置:烟气/脱硫废水换热器采用套管式换热器,两

者逆流换热,烟气走内管,脱硫废水走外管,外管内脱硫废水流速为2.0m/s;脱硫反应区采用吸收剂喷淋的形式。具体操作条件:(1)控制进入烟气/脱硫废水换热器前的烟气脱硫废水温度为80℃,结合表2,套管式换热器中与脱硫废水换热后烟气温度为120℃,不会发生硫酸露点腐蚀;(2)在套管式换热器出口喷射质量浓度为1.4%的NaOH溶液,进入袋式除尘器的烟气中水蒸汽含量为13%,烟气温度为110℃;(3)脱硫反应器中,采用质量浓度为20%的NaOH溶液为吸收剂进行烟气脱硫,控制循环吸收液pH值为7.0-7.5以调节新鲜吸收剂的补充量,循环吸收液的液气比3:1,净化烟气中SO₂浓度<50mg/Nm³,产生的含亚硫酸钠的脱硫废水12t/h,其中亚硫酸钠溶液的质量浓度为9.2%;(4)板式换热器入口脱硫废水温度45℃,板式换热器出口脱硫废水温度80℃;(5)气液分离器出口蒸汽温度101℃,蒸汽压缩机出口蒸汽压力0.28MPaG;(6)控制循环吸收液温度45℃,吸收液循环量1021m³/h;(7)控制袋式除尘器的过滤速度为2.5m/s,当布袋除尘器压降达到1.0kPa时,启动反吹清灰系统;(8)除雾器采用电除雾器,操作电压为50kV。

[0050] 效果:(1)进入脱硫塔的烟气中SO₃浓度未检出;(2)经加热盘管加热后,脱硫净化烟气温度由电除雾器出口50℃升高至78℃,水蒸汽含量为11.04%,达到不饱和状态,净化烟气消散前,在环境空气温度10℃时,肉眼看不出排气筒周围存在“白烟”,在阳光下无“蓝烟”现象;(3)应用本发明前,脱硫系统补充水量20t/h,应用本发明后,脱硫系统补充水5.1t/h,节约用水14.9t/h;(4)每天回收亚硫酸钠晶体57.9吨,无废水排放,节省了脱硫废水氧化处理系统投资约500万元;(5)净化烟气中粉尘浓度10mg/Nm³。

[0051] 实施例2

[0052] 待处理烟气中SO₂浓度1500mg/Nm³,SO₃浓度140mg/Nm³,烟气量和其它参数与实施例1相同。

[0053] 采用本发明附图1所述的处理装置:外管内脱硫废水流速为3.0m/s,脱硫反应区采用吸收剂喷淋的形式。具体操作条件:(1)控制进入烟气/脱硫废水换热器前的烟气脱硫废水温度为80℃,结合表2,套管式换热器与脱硫废水换热后烟气温度为120℃,不会发生硫酸露点腐蚀;(2)在套管式换热器出口喷射质量浓度为1.6%的NaOH溶液,进入袋式除尘器的烟气中水蒸汽含量为15%,烟气温度为107℃;(3)脱硫反应器中,采用质量浓度为30%的NaOH溶液为吸收剂进行烟气脱硫,控制循环吸收液pH值为7.5-8.0以调节新鲜吸收剂的补充量,循环吸收液的液气比4:1,净化烟气中SO₂浓度<50mg/Nm³,产生的含亚硫酸钠的脱硫废水7t/h,其中亚硫酸钠溶液的质量浓度为9.3%;(4)板式换热器入口脱硫废水温度43℃,板式换热器出口脱硫废水温度80℃;(5)气液分离器出口蒸汽温度100.3℃,蒸汽压缩机出口蒸汽压力0.33MPaG;(6)控制循环吸收液温度45℃,吸收液循环量1352m³/h;(7)控制袋式除尘器的过滤速度为3.0m/s,当布袋除尘器压降达到1.0kPa时,启动反吹清灰系统;(8)除雾器采用电除雾器,操作电压为50kV。对含亚硫酸钠废水7.0t/h进行曝气强制氧化,使废水中Na₂SO₃转化为Na₂SO₄。

[0054] 效果:(1)进入脱硫塔的烟气中SO₃浓度未检出;(2)经加热盘管加热后,脱硫净化烟气温度由电除雾器出口51℃升高至82℃,水蒸汽含量为11.04%,达到不饱和状态,净化烟气消散前,在环境空气温度8℃时,肉眼看不出排气筒周围存在“白烟”,在阳光下无“蓝烟”现象;(3)应用本发明前,脱硫系统补充水量14.2t/h,应用本发明后,脱硫系统补充水4.3t/h,节约用水9.9t/h;(4)每天回收硫酸钠晶体19.3吨,无废水排放;(5)盐回收及消除“白烟”

和“蓝烟”过程中的公用工程消耗主要为动力消耗,吨水成本13元(电按0.60元/kwh);(6)净化烟气中粉尘浓度 $5.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0055] 实施例3

[0056] 处理流程及操作条件同实施例1。不同在于:在除尘脱硫塔的除尘脱硫区装填由CN104607009A所述的纺锤形规整填料。

[0057] 效果:净化烟气中 SO_3 未检出,粉尘浓度 $3\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0058] 比较例1

[0059] 处理烟气、流程及操作条件同实施例1。不同在于:在烟气/脱硫废水换热器的套管内管的烟气出口处未设置NaOH溶液喷嘴。效果:净化烟气中 SO_3 浓度约 $120\text{mg}/\text{Nm}^3$,在阳光照射下,“蓝烟”现象明显。

[0060] 比较例2

[0061] 处理烟气、流程及操作条件同实施例1。不同在于:未设置袋式除尘器。效果:净化烟气中 SO_3 浓度约 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$,在阳光照射下,“蓝烟”现象明显。

[0062] 比较例3

[0063] 处理烟气、流程及操作条件同实施例1。不同在于:对烟气/脱硫废水换热器经与脱硫废水换热后的烟气温度不做控制。效果:在喷入NaOH溶液之前的烟气温度为 90°C ,烟气/脱硫废水换热器套管内管就出现腐蚀,并附着有脱硫废水蒸发后产生的盐结晶。

[0064] 比较例4

[0065] 处理烟气、流程及操作条件同实施例1。不同在于:控制烟气/脱硫废水换热器与脱硫废水换热后的烟气温度为 100°C 。效果:烟气/脱硫废水换热器套管的内管中部即出现腐蚀,脱硫废水由内外管间隙大量进入内管,并出现盐结晶。

[0066] 比较例5

[0067] 处理烟气、流程及操作条件同实施例1。不同在于:烟气脱硫废液不经板式换热器预热,直接进入烟气/脱硫废水换热器。效果:进入烟气/脱硫废液换热器的脱硫废水温度 49°C ,烟气加热升温后,一方面会造成换热器盐结晶;另一方面导致蒸汽量不足,经加热盘管加热升温后,净化烟气温度仅为 52°C ,“白烟”现象仍然存在。

[0068] 比较例6

[0069] 处理流程及操作条件同实施例1。不同之处在于:未控制循环吸收液的温度,即不设置循环水冷却系统。效果:在板式换热器出口凝结水进入吸收液持液槽后,循环吸收液温度可达 58°C ,净化烟气中水蒸汽含量15%。

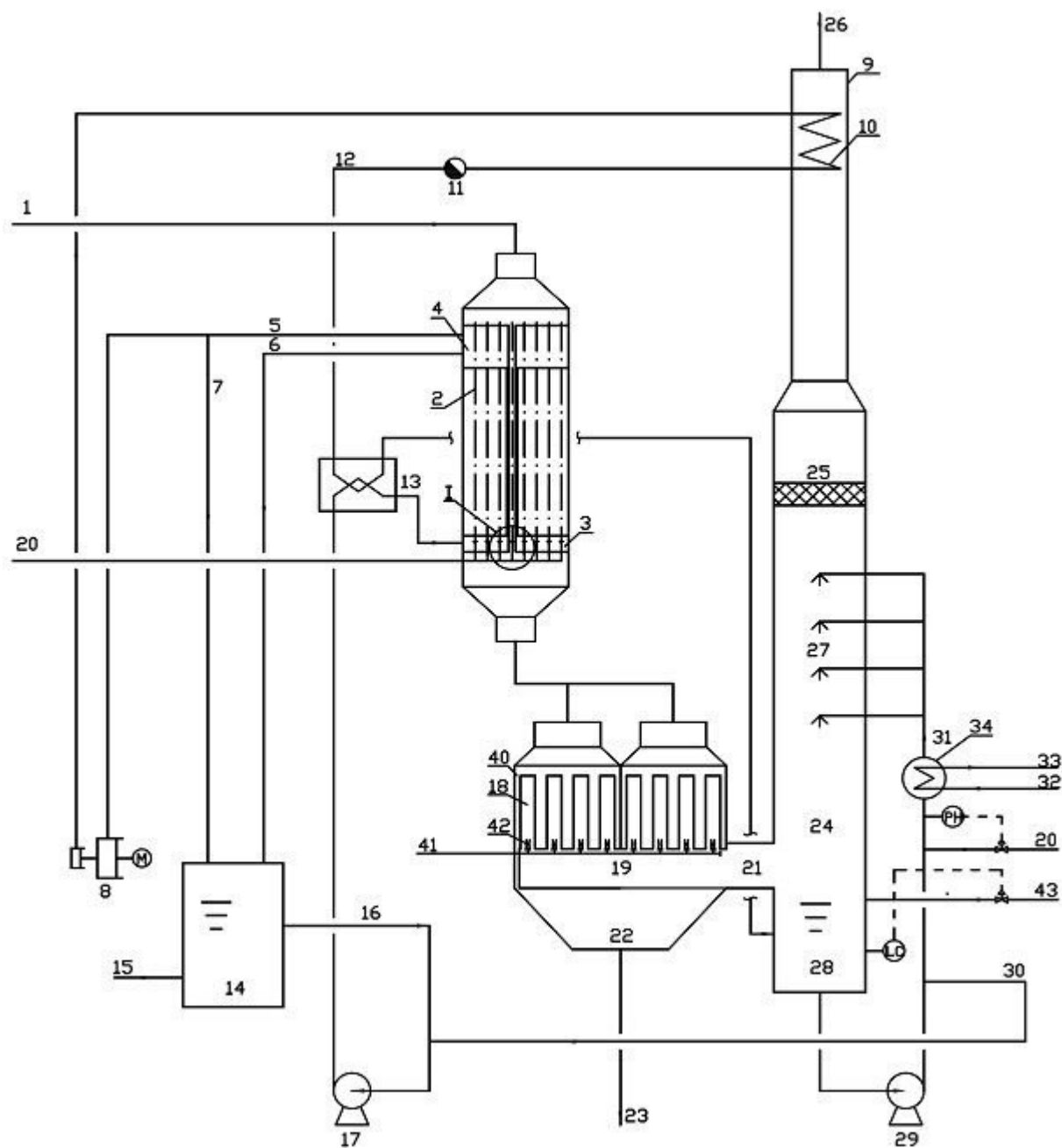


图1

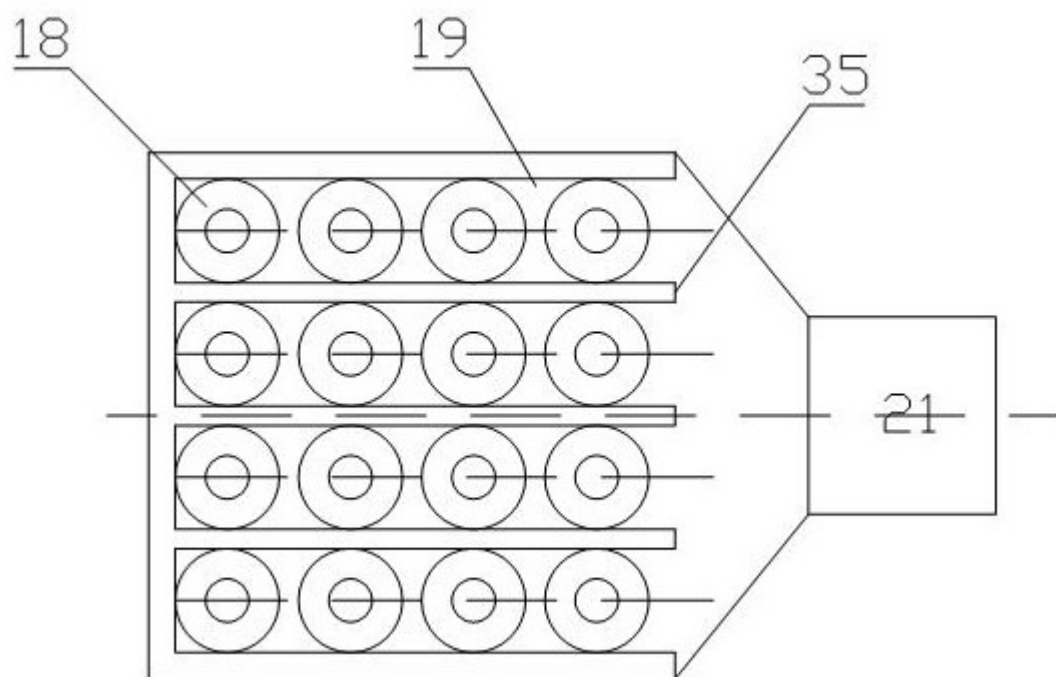


图2

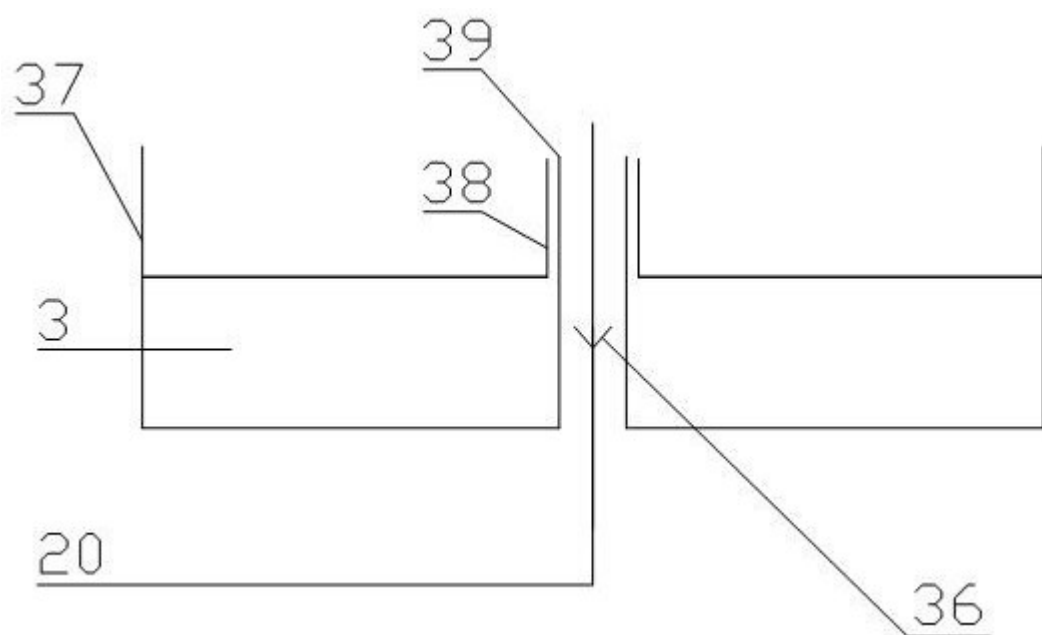


图3