

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101862584 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201010207946. 7

US 4043936 A, 1977. 08. 23,

(22) 申请日 2010. 06. 24

US 5766454 A, 1998. 06. 16,

(73) 专利权人 四川泸天化股份有限公司  
地址 646320 四川省泸州市纳溪区

CN 101081351 A, 2007. 12. 05,

何云. 连续式离子交换法处理硝酸铵废水. 《大氮肥》. 2000, (第 04 期),

(72) 发明人 宁忠培 袁忠 李勇 林朝阳  
李庆 曾贯宏 王绍贵 刘勤  
苟永桃

审查员 王卫刚

(74) 专利代理机构 成都中亚专利代理有限公司  
51126

代理人 陈亚石

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/50 (2006. 01)

C05G 1/00 (2006. 01)

C05C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101530737 A, 2009. 09. 16,

CN 1935677 A, 2007. 03. 28,

CN 201301261 Y, 2009. 09. 02,

CN 86102728 C, 1992. 01. 22,

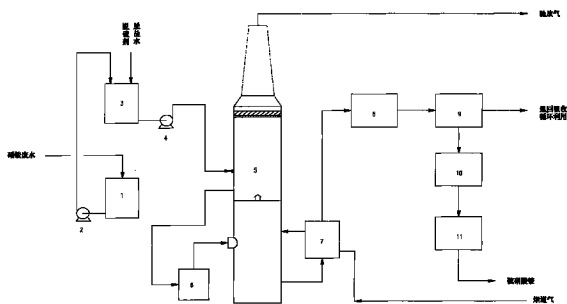
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在於:该治理工艺利用氨法脱硫基本装置,将硝酸铵废水作为烟道气的补充脱硫剂,在一套装置上同时实现硝酸铵废水及烟道气的综合治理,并副产高氮含量硫硝酸铵复合肥,本发明工艺简单,投资小,运行、维护成本较低,脱硫效率高,整个系统无三废污染。



1. 一种硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于:该治理工艺利用氨法脱硫基本装置,将硝酸铵废水作为烟道气的补充脱硫剂,在一套装置上同时实现硝酸铵废水及烟道气的综合治理,并副产高氮含量硫硝酸铵复合肥,其治理工艺具体步骤如下:

a. 将硝酸铵废水收集于硝酸铵废水储槽(1),用硝酸铵废水输送泵(2)送至烟道气氨法脱硫装置脱硫剂配制槽(3),作为补充脱硫剂及补充水,根据氨法脱硫工艺所需碱度及含水量,不足的部分用脱硫剂和脱盐水补充;

b. 烟道气经除尘、热交换器(7)换热后从脱硫塔(5)底部进入,与硝酸铵废水以及脱硫剂在塔内逆流接触,脱硫塔(5)内温度控制 $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ ,气液比控制范围为 $10000 \sim 20000$ ;烟道气内的 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 酸性污染物被硝酸铵废水和脱硫剂洗脱,处理后的烟道气符合国家排放标准,直接排放;

c. 硝酸铵废水和脱硫剂吸收酸性污染物后形成含硝酸铵的亚硫酸铵溶液,该溶液从脱硫塔(5)中部取出,进入空气氧化器(6)经空气鼓泡氧化后返回脱硫塔(5)底部,氧化后的硫硝酸铵溶液从脱硫塔(5)取出,进入热交换器(7)与新鲜烟道气逆流接触,一方面给烟道气降温,同时将硫硝酸铵溶液浓缩,浓缩后的硫硝酸铵饱和溶液进入搅拌结晶槽(8),在温度为 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ,搅拌速率为 $100 \sim 300$ 转/min下结晶,经离心过滤机(9)过滤,烘干机(10)烘干,包装机(11)包装工序,成为高氮含量硫硝酸铵复合肥,结晶母液全部返回脱硫塔(5)循环利用;

所述高氮含量硫硝酸铵复合肥为氮含量高于23%硫硝酸铵复合肥。

2. 根据权利要求1所述的硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于所述硝酸铵废水为各种硝酸铵生产工艺中产生的含氨氮废水。

3. 根据权利要求1所述的硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于所述的烟道气为煤气化或燃烧所产生的含 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 烟道气。

4. 根据权利要求1所述的硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于所述脱硫剂为液氨或/和氨水。

5. 根据权利要求1所述的硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于所述硫硝酸铵溶液冷却结晶温度为 $46 \sim 48^{\circ}\text{C}$ ,结晶过程搅拌速率为200转/min。

6. 根据权利要求2所述的硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于所述含氨氮废水包括硝酸铵生产过程中的中和冷凝器液、浓缩冷凝液及所有泄漏产生的废液。

## 硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环保领域,特别是涉及在一套装置上同时实现硝酸铵废水及烟道气的综合治理,并副产高氮含量硫硝酸铵复合肥。

### 技术背景

[0002] 硝酸铵生产过程中,无论何种工艺,在中和、蒸发过程中不可避免地产生大量含氮的硝酸铵废水。特别是常压中和工艺,生产一吨硝酸铵大约产出 0.4 吨冷凝废水,其中含 0.4 ~ 2% 的硝酸铵和 0.1 ~ 1% 的游离氨,溶液  $\text{PH} = 8 \sim 11$ 。如果直接将废水送回硝酸脱硫塔回用将影响安全生产,如果不加治理直接排放将带来严重的环境问题。

[0003] 目前,关于治理硝酸铵废水的专利及技术措施包括:

[0004] CN1935677A 公开了一种硝酸铵废水处理办法,通过调整加压中和多级蒸发参数与设备结构,将硝酸铵废水多次蒸发浓缩后返回系统重复利用,从而实现零排放。该发明的缺点在于需要大幅度增加设备投资,且能耗高,蒸汽用量大。

[0005] CN101538052A 公开了一种加压中和治理硝酸铵废水的办法。中和废水首先经汽提,提取出其中  $\text{NH}_3$ ,再经离子交换树脂将废水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量降至环保范围内排放。该工艺的缺点是需新建阴阳离子交换装置,装置维护运行成本高。

[0006] CN1204058C 公开了一种对硝酸铵废水进行湿法热分解的处理办法。在高温  $370^\circ\text{C}$ 、催化剂条件下将硝酸铵分解成无害成分。该办法的缺点是条件苛刻,运行成本高。

[0007] US4043936 公开了一种生物脱硝法处理含硝酸铵废水的办法。通过硝化细菌的缓慢成长,降解含硝酸铵的废水,使之达到排放要求。该办法的缺点是运行成本高,时间周期长。

[0008] 《常压法硝酸铵实现废水零排放》(黄亦,川化,2008 年第 3 期, P22 ~ 23) 介绍了一种高效捕集器结合电渗析膜治理硝酸铵废水的办法,能够实现硝酸铵废水的零排放。但该办法投资较大,运行成本高。

[0009] 综合现有硝酸铵废水治理技术,普遍存在的问题是需要建立单独的废水治理装置。据调查,一套 10 万吨 / 年硝酸铵废水治理装置,投资将达 1000 万元以上。因此,投资较大,运行成本较高。

[0010] 湿法脱硫是烟道气治理的主要技术,与其它脱硫技术相比,脱硫效率高,技术成熟度高。

[0011] 湿法脱硫工艺之间最主要的区别在于脱硫剂不同所引起的脱硫工艺的差别,目前有关脱硫剂的专利及技术主要包括如下几种:

[0012] CN1178735C 公开了一种以氨为脱硫剂的烟道气治理装置与技术。包括如下步骤:(1) 低含硫烟气首先与氨的水溶液进行反应,生成亚硫酸铵溶液,氨 / 硫比 = 1.3 ~ 1.8, 摩尔比,气 / 液比为 2000 ~ 5000, 体积比;(2) 生成的亚硫酸铵溶液与空气进行氧化反应得到硫酸铵溶液,(3) 生成的硫酸铵溶液与热烟气接触,蒸发了水分的硫酸铵溶液送往硫酸铵结晶器,加工成商品硫酸铵化肥。

[0013] CN100344344C 公开了一种移动流化床脱除烟道气中 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的方法。以氨为脱硫剂,烟道气经除尘、增湿、加氨后,进入吸附塔,在炭基脱硫剂的作用下进行吸附、催化反应,以脱除烟道气中 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub>,净化后的气体直接排空。该专利涉及的 NO<sub>x</sub> 的净化是指烟道气中的 NO<sub>x</sub>,而非以硝酸铵生产过程中产生的硝酸铵废水。

[0014] CN2937109Y 公开了一种海水脱硫装置,以海水为脱硫剂的脱硫方式。

[0015] 欧洲专利 EP1813343A1 公开了一种有机胺混合物为脱硫剂的烟道气处理技术,可以实现二氧化硫的回收利用,有机胺脱硫剂经再生后重复利用。

[0016] US6569395B1 公开了一种以氨为脱硫剂的烟道气脱硫工艺,成本较低,效果较好。

[0017] CN1086959C 公开了一种烟道气处理方法,采用电石渣或蒸氨碱渣或两种的混合物作为脱硫剂,从而降低了成本。

[0018] CN100427391C 公开了一种烟道气处理方法,以电石炉尾气作为脱硫剂,解决了氨的来源问题,达到以废治废的目的,降低了成本。

[0019] CN1884315A 公开了一种含四甲基胍阳离子的阴离子型聚合物脱硫剂。具有吸收选择性高、吸收容量大和速度快的特点,所吸收的二氧化硫容易被解析处理,聚合物脱硫剂可多次循环利用。

[0020] 综合上述专利,湿法脱硫的一个共性特点是以碱性脱硫剂实现烟道气脱硫吸收,然后根据 SO<sub>2</sub> 回收的形式分为以 SO<sub>2</sub> 回收工艺、或者以硫酸盐回收工艺。

[0021] 我国是以煤为主要能源的国家,煤在进行气化、燃烧过程中,不可避免地产生大量含 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的烟道气需要治理;同时,硝酸铵是我国重要化工产品,每年年产量达 400 万吨以上,硝酸铵生产产生的大量废水也需治理。

[0022] 由于硝酸铵废水为碱性废水,而氨法脱硫需要碱性脱硫剂。因此,如果将二者结合,利用硝酸铵废水的碱性治理酸性二氧化硫烟道气,利用烟道气治理的装置治理硝酸铵废水将能形成双赢的局面。对于脱硫来说,可以减少脱硫剂的使用量;对于硝酸铵废水治理来说,可以节约硝酸铵废水治理装置投资。而且,若将二种污染物综合治理还可以生产一种高氮含量的农用硫酸铵,从而达到“以废治废,以废制肥”的目的。

[0023] 目前尚无以含氮的硝酸铵废水作为脱硫剂治理烟道气的技术报道。特别是无将含氮硝酸铵废水作为烟道气脱硫剂,同时以烟道气治理装置作为硝酸铵废水治理装置,从而实现在一套装置上同时治理硝酸铵废水与烟道气的技术报道。

## 发明内容

[0024] 针对上述情况,本发明的目的在于提供一种在一套装置上实现硝酸铵废水与烟道气综合治理的工艺。

[0025] 本发明的另一个目的在于提供一种无需新建装置而实现硝酸铵废水治理的工艺。

[0026] 本发明的第三个目的在于提供一种烟道气氨法脱硫的补充脱硫剂。

[0027] 本发明的第四个目的在于提供一种高氮含量硫硝酸铵复合肥生产工艺及产品。

[0028] 为了实现上述目的,本发明提供的具体实施方案如下:

[0029] 一种硝酸铵废水与烟道气综合治理工艺,其特征在于:该治理工艺利用氨法脱硫基本装置,将硝酸铵废水作为烟道气的补充脱硫剂,在一套装置上同时实现硝酸铵废水及烟道气的综合治理,并副产高氮含量硫硝酸铵复合肥,其治理工艺具体步骤如下:

[0030] (1) 将硝酸铵废水收集于硝酸铵废水储槽,用硝酸铵废水输送泵送至烟道气氨法脱硫装置脱硫剂配制槽,作为补充脱硫剂及补充水,根据氨法脱硫工艺所需碱度及水含量,不足的部分用脱硫剂和脱盐水补充;

[0031] (2) 烟道气经除尘、热交换器换热后从脱硫塔底部进入,与硝酸铵废水以及脱硫剂在塔内逆流接触,脱硫塔内温度控制 30 ~ 60℃,气液比控制范围为 10000 ~ 20000;烟道气内的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等酸性污染物被硝酸铵废水和脱硫剂洗脱,处理后的烟道气符合国家排放标准,直接排放;

[0032] (3) 硝酸铵废水和脱硫剂吸收酸性污染物后形成含硝酸铵的亚硫酸铵溶液,该溶液从脱硫塔中部取出,进入空气氧化器经空气鼓泡氧化后返回脱硫塔底部,氧化后的硫硝酸铵溶液从脱硫塔取出,进入热交换器与新鲜烟道气逆流接触,一方面给烟道气降温,同时将硫硝酸铵溶液浓缩,浓缩后的硫硝酸铵饱和溶液进入搅拌结晶槽,在温度为 40 ~ 50℃,搅拌速率为 100 ~ 300 转 /min 下结晶,经离心过滤机过滤,烘干机烘干,包装机包装等工序,成为高氮含量硫硝酸铵复合肥,结晶母液全部返回脱硫塔循环利用。

[0033] 最优的,所述硝酸铵废水为各种硝酸铵生产工艺中产生的含氨氮废水。

[0034] 所述的烟道气为煤气化或燃烧所产生的含 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 烟道气。

[0035] 所述脱硫剂为液氨或 / 和氨水。

[0036] 最优的,所述硫硝酸铵溶液冷却结晶温度为 46 ~ 48℃,结晶过程搅拌速率为 200 转 /min。

[0037] 所述硫硝酸铵氮含量高于 23%。

[0038] 所述含氨氮废水包括硝酸铵生产过程中的中和冷凝器液、浓缩冷凝液及所有泄漏产生的废液。

[0039] 本发明的优点是:

[0040] 本发明提供了一种能同时治理硝酸铵废水与烟道气的工艺。由于两种污染物一并处理,节约了新建硝酸铵废水处理装置的投资。这对于同时拥有烟道气及硝酸铵废水的两种污染源的企业,本发明具有良好的经济技术优势。

[0041] 本发明的另一个优点在于将硝酸铵作为脱硫剂,在治理硝酸铵废水的同时,节约治理烟道气污染物所需的脱硫剂,因此降低了烟道气治理的运行成本。

[0042] 本发明的另一个优点在于副产的高氮含量硫硝酸铵复合肥,比传统氨法脱硫副产的硫酸铵具有更高的肥效。

[0043] 本发明的另一个优点是实现“以废治废,以废制肥”,符合循环经济发展方向。

#### 附图说明

[0044] 图 1 为本发明工艺流程示意图。

[0045] 图中:1. 硝酸铵废水储槽;2. 硝酸铵废水输送泵;3. 脱硫剂配制槽;4. 脱硫剂泵;5. 脱硫塔;6. 空气氧化器;7. 热交换器;8. 搅拌结晶槽;9. 离心过滤机;10. 烘干机;11. 包装机。

#### 具体实施方案

[0046] 下面,结合附图详细介绍本发明具体实施方案,同时结合对比例对本发明的优点

进行进一步阐述。

[0047] 实施例 1

[0048] 对比例 :某燃煤锅炉,烟道气气量为 340000Nm<sup>3</sup>/h,其中硫含量为 :1.5 ~ 2%。

[0049] 采用传统氨法脱硫处理该烟道气 :若使烟道气出口硫含量降为 180mg/l,则需液氨加入量为 700kg/h,补充脱盐水 12 吨 /h。同时附产 2.5 吨 /h 氮含量为 21%的农用硫酸铵。

[0050] 采用本发明工艺处理该烟道气 :将一常压中和硝酸铵生产装置产生的硝酸铵废水收集于硝酸铵废水储槽 1,硝酸铵废水量为 10 吨 /h,其中硝酸铵含量为 2% (wt%),氨含量为 0.58%,NH<sub>3</sub>-N 含量为 5000ppm。将该硝酸铵废水用硝酸铵废水输送泵 2 送至氨法脱硫装置的脱硫剂配制槽 3,若使烟道气出口硫含量降为 180mg/l,则仅需通液氨 630kg/h,补充脱盐水 2 吨,配制成脱硫剂 12 吨 / 小时,经脱硫剂泵 4 泵送至燃煤锅炉烟道气氨法脱硫装置脱硫塔 5。脱硫剂吸收酸性污染物后形成含硝酸铵的亚硫酸铵溶液,该溶液从塔中部取出,进入空气氧化器 6 经空气鼓泡氧化后返回脱硫塔底部。氧化后的硫硝酸铵溶液从塔底取出,进入热交换器 7 与新鲜烟道气逆流接触,一方面给烟道气降温,同时将含高氮硫硝酸铵溶液浓缩,浓缩后的高氮硫硝酸铵复合肥料饱和溶液进入搅拌结晶槽 8,在温度为 40 ~ 50℃,搅拌速率为 100 ~ 300 转 /min 下结晶,结晶后产品经离心过滤机 9 过滤,晶体进入烘干机 10 烘干,再经包装机 11 包装后作为复合肥原料出售。经分析,该复合肥氮含量 24%,产量为 2.8 吨 /h。从离心过滤机 9 出来的滤液完全返回脱硫塔 5,整个系统无三废污染。

[0051] 实施例 2

[0052] 对比例 :某燃煤锅炉,烟道气气量为 340000Nm<sup>3</sup>/h,其中硫含量为 :1.5 ~ 2%。

[0053] 采用传统氨法脱硫处理该烟道气,若使烟道气出口硫含量降为 180mg/l,则需液氨加入量为 700kg/h,补充脱盐水 12 吨 /h。同时附产 2.5 吨 /h 氮含量为 21%的农用硫酸铵。

[0054] 采用本发明工艺处理该烟道气 :将一加压中和硝酸铵生产装置产生的硝酸铵废水收集于硝酸铵废水储槽 1,硝酸铵废水量为 8 吨 /h,其中硝酸铵含量为 0.8% (wt%),氨含量为 0.3%,NH<sub>3</sub>-N 含量为 2000ppm。将该硝酸铵废水用硝酸铵废水输送泵 2 送至氨法脱硫装置的脱硫剂配制槽 3,若使烟道气出口硫含量降为 180mg/l,则仅需通液氨 670kg/h,补充脱盐水 4 吨,配制成脱硫剂 12 吨 / 小时,经脱硫剂泵 4 泵送至燃煤锅炉烟道气氨法脱硫装置脱硫塔 5。脱硫剂吸收酸性污染物后形成含硝酸铵的亚硫酸铵溶液,该溶液从塔中部取出,进入空气氧化器 6 经空气鼓泡氧化后返回脱硫塔底部。氧化后的硫硝酸铵溶液从塔底取出,进入热交换器 7 与新鲜烟道气逆流接触,一方面给烟道气降温,同时将含高氮硫硝酸铵溶液浓缩,浓缩后的高氮硫硝酸铵复合肥料饱和溶液进入搅拌结晶槽 8,在温度为 40 ~ 50℃,搅拌速率为 100 ~ 300 转 /min 下结晶,结晶后产品经离心过滤机 9 过滤,晶体进入烘干机 10 烘干,再经包装机 11 包装后作为复合肥原料出售。经分析,该复合肥氮含量 24%,产量为 2.7 吨 /h。从离心过滤机 6 出来的滤液完全返回脱硫塔 5,整个系统无三废污染。

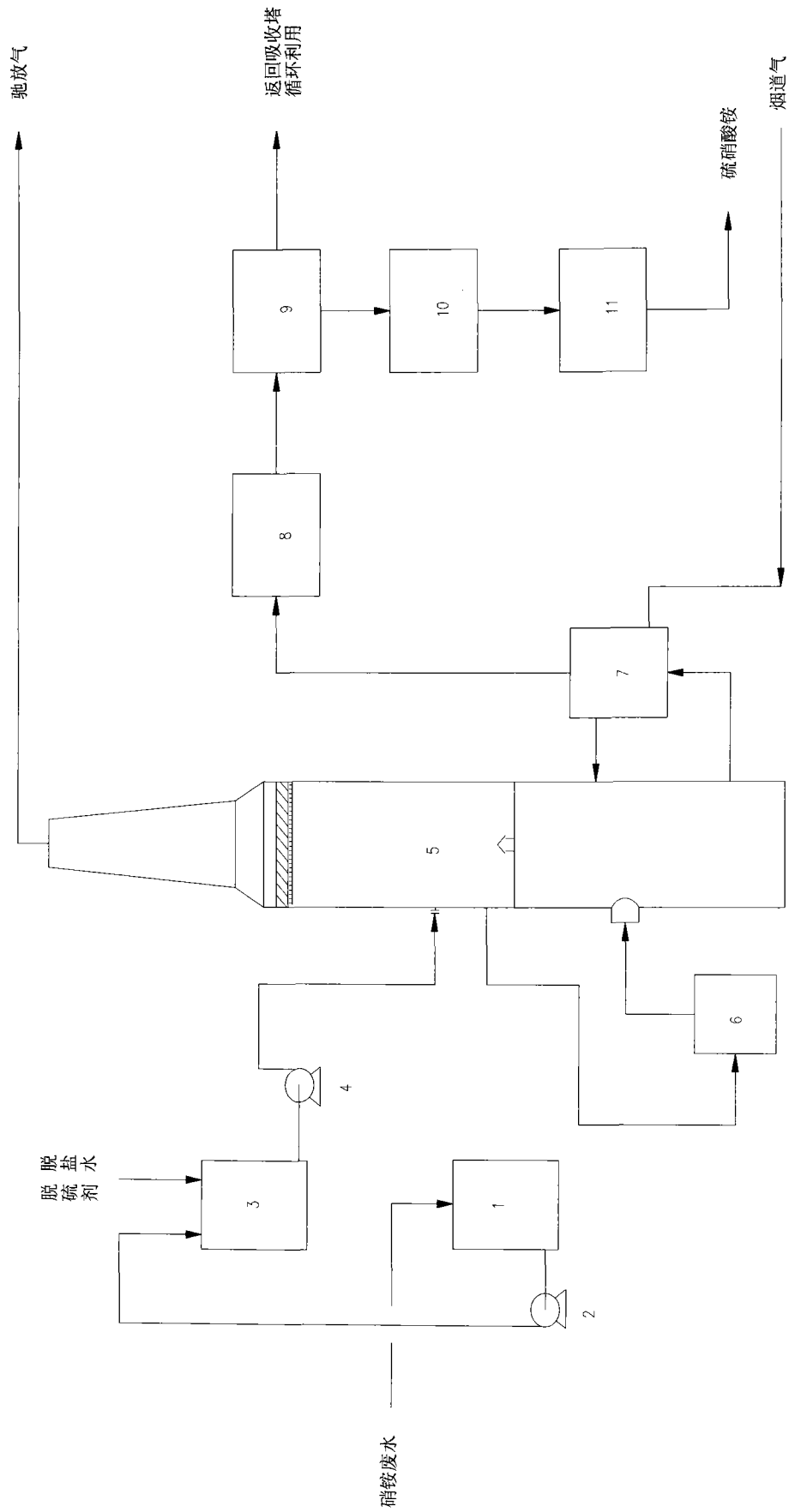


图 1