



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116902995 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202310733385.1

(22) 申请日 2023.06.20

(71) 申请人 南京格洛特环境工程股份有限公司

地址 210047 江苏省南京市宁六路606号C  
栋3楼(72) 发明人 马军军 韩正昌 黄海峰 陶志慧  
卜旭凌 陈啸(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司  
32206

专利代理师 薛雨妍

(51) Int. Cl.

C01D 5/16 (2006.01)

C07C 51/02 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

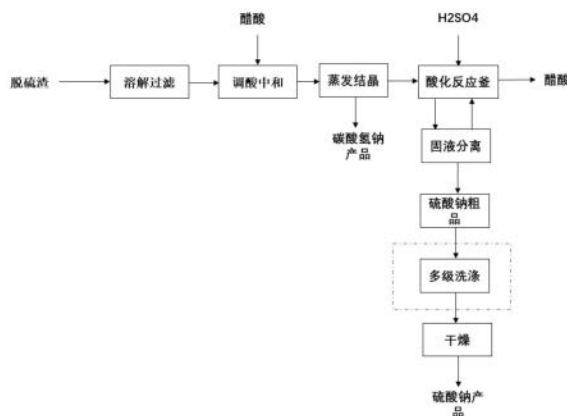
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

## (54) 发明名称

一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母  
液资源化工艺

## (57) 摘要

本发明提供一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,脱硫渣经过热解、溶解过滤后,加入醋酸中和,通过蒸发结晶分离得到碳酸氢钠盐和离心母液。产生的离心母液浓度高,主要含硫酸钠、碳酸氢钠和醋酸钠。所述离心母液进入酸化反应釜,加硫酸去除碳酸氢钠,并将醋酸钠转化为醋酸,通过真空冷凝回收醋酸,液相经固液分离装置得到硫酸钠粗品和母液,母液回流至酸化反应釜,硫酸钠粗品经检测,若污染物浓度偏高,再经多级逆流洗涤,干燥后得到高纯硫酸钠产品。本发明通过酸化和真空工艺回收醋酸,可循环回用调酸中和工段,全程无损失,解决了碳酸氢钠循环利用过程带来次生污染的问题。



1. 一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,其特征在于:包括以下步骤:

步骤1:脱硫渣经过热解、溶解过滤后,加入醋酸中和;

步骤2:通过蒸发结晶分离得到碳酸氢钠盐和离心母液;产生的离心母液浓度高;

步骤3:所述离心母液进入酸化反应釜,加硫酸去除碳酸氢钠,并将醋酸钠转化为醋酸,通过真空冷凝回收醋酸,液相经固液分离装置得到硫酸钠粗品和母液;

步骤4:母液回流至酸化反应釜,硫酸钠粗品经检测,若污染物浓度偏高,再经多级逆流洗涤,干燥后得到高纯硫酸钠产品。

2. 根据权利要求1所述的一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,其特征在于:所述酸化反应釜需加强酸酸化。

3. 根据权利要求2所述的一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,其特征在于:所述加强酸采用硫酸,酸化pH值是13,硫酸浓度为50%98%。

4. 根据权利要求1所述的一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,其特征在于:所述硫酸钠若污染物偏高,通过三级逆流洗涤、烘干精制得高纯硫酸钠。

5. 根据权利要求1所述的一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,其特征在于:所述硫酸钠固液分离母液,主要为工况下饱和硫酸钠溶液,可循环回用至酸化反应釜,全程硫酸钠无损失。

6. 根据权利要求1所述的一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,其特征在于:所述固液分离装置,包括但不限于板框、真空压滤机、离心机。

## 一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及SDS干法脱硫工艺,尤其涉及一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺。

### 背景技术

[0002] 目前国内外常用烟气脱硫技术有很多,按照脱硫方式和产物形态的不同,烟气脱硫技术可分为湿法、半干法、干法三大类。其中钠基干法脱硫工艺应用最为广泛。

[0003] SDS干法脱硫工艺采用碳酸氢钠作为烟气脱硫的吸附剂,通过化学吸附脱除烟气中的酸性污染物,同时还可以通过物理吸附脱除一些有机和无机微量物质。碳酸氢钠与烟气中的SO<sub>3</sub>或SO<sub>2</sub>直接反应生成硫酸钠和亚硫酸钠,从而达到脱硫的目的。相对于湿法脱硫系统具有设备简单、占地面积小、投资和运行费用较低、操作方便、能耗低、现场清洁、无污水处理系统等明显优点。由于SDS干法法脱硫具有脱硫效率高、设备投资小、占地面积小和烟气温度降低小等优点,目前已广泛应用于括化、燃煤电厂、危险废物焚烧炉、柴油发电等行业,取得了很好的净化效果。虽然SDS干法脱硫技术优势明显,但是存在一些问题:1、SDS干法脱硫中的脱硫剂是碳酸氢钠,碳酸氢钠的价格较高导致脱硫装置运行成本高;2、SDS干法脱硫的脱硫灰主要成分为硫酸钠和碳酸钠,一般情况下脱硫灰属于固废范畴,个别地区将脱硫灰列为危废。随着钠基干法脱硫越来越广泛的应用,大量脱硫灰的产生已造成固废处理难题。

[0004] 目前,脱硫渣的利用方法主要是通过硫酸钠与碳酸氢铵复分解反应生产硫酸铵和碳酸氢钠,此方法工艺复杂,存在能耗高,硫酸铵、碳酸氢钠纯度低等问题,并且混有碳酸氢铵的硫酸铵母液蒸发时,释放大量的二氧化碳和氨气,产生新的污染。

[0005] 现阶段多采用强酸去除碳酸盐,得到硫酸钠盐,也有人使用碳酸氢铵与硫酸钠复分解得到碳酸氢钠和硫酸铵,但存在纯度低和二次污染,方向不同,

现已有方法回收脱硫渣中的碳酸盐,但普遍存在固液分离后的母液难以资源化利用的难题,本发明针对一种新型回收脱硫渣碳酸盐工艺中产生的母液,开发出一种浓母液资源化利用工艺。

### 发明内容

[0006] 为解决上述问题,本发明公开了本发明针对一种SDS干法脱硫渣资源化利用中产生的母液,开发出一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,包括以下内容:

(1) 本发明中SDS干法脱硫工艺中产生的脱硫渣主要含硫酸钠、碳酸钠和少量有机物。脱硫渣经过热解、溶解过滤后,加入醋酸中和,通过蒸发结晶分离得到碳酸氢钠盐和离心母液。产生的离心母液浓度高,主要含硫酸钠、碳酸氢钠和醋酸钠。

[0007] (2) 所述离心母液进入酸化反应釜,酸化反应釜设有加酸管道和真空装置,加硫酸去除碳酸氢钠,并将醋酸钠转化为醋酸,通过真空冷凝回收醋酸,液相经固液分离装置得到

硫酸钠粗品和母液,母液回流至酸化反应釜,硫酸钠粗品经检测,若污染物浓度偏高,硫酸钠若作为产品需符合《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009)有关指标要求,如达不到,则认为偏高;再经多级逆流洗涤,干燥后得到高纯硫酸钠产品。

[0008] (3)所述酸化反应釜需加强酸酸化,优选的酸是硫酸,优选的酸化pH值是13,一是确保碳酸氢钠完全去除,二是利于醋酸提取;优选的硫酸浓度为50%~98%;是因为硫酸浓度越高,所加入的水越少,利于提高醋酸浓度和后续碳酸氢钠收率,同时还降低运行成本。

[0009] (4)所述酸化+真空工艺可以将母液中的醋酸钠以醋酸的形式回收,碳酸氢钠以二氧化碳的方式去除,通过强酸制弱酸的原理得到高浓度醋酸可循环用于脱硫渣溶液的中和工段。

[0010] (5)所述硫酸钠通过过饱和析出制备,无需经过蒸发或冷冻设备,另外酸化过程实现碳酸氢钠去除和醋酸钠分离,硫酸钠纯度高。所述硫酸钠若污染物偏高,可通过三级逆流洗涤、烘干精制得高纯硫酸钠。

[0011] (6)所述硫酸钠固液分离母液,主要为工况下饱和硫酸钠溶液,可循环回用至酸化反应釜,全程硫酸钠无损失。

[0012] (7)所述固液分离装置,包括但不限于板框、真空压滤机、离心机等。

[0013] 三、本发明专利优势

(1)本发明提供一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,通过酸化和真空工艺回收醋酸,可循环回用调酸中和工段,全程无损失,解决了碳酸氢钠循环利用过程带来次生污染的问题。

[0014] (2)本发明提供一种碳酸钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,实现了醋酸钠、碳酸氢钠和硫酸钠的分离,硫酸钠产品杂质少、纯度高。

[0015] (3)本发明提供一种碳酸氢钠循环利用的SDS干法脱硫浓母液资源化工艺,工艺过程中的水通过醋酸大部分回用至前端,硫酸钠母液循环回流酸化反应釜,整个过程实现水循环回用、醋酸循环回用,硫酸钠不外排、不损失,另外硫酸钠为过饱和析出,无需蒸发或冷冻等高耗能设备,因此工艺运行成本极低,若采用废硫酸酸化,经济效益更加客观。整个工艺从根本上实现高质循环利用理念,应用前景广泛,意义重大。

## 附图说明

[0016] 图1、本发明的工艺流程图。

## 实施方式

[0017] 下面结合附图和具体实施方式,进一步阐明本发明,应理解下述具体实施方式仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。需要说明的是,下面描述中使用的词语“前”、“后”、“左”、“右”、“上”和“下”指的是附图中的方向,词语“内”和“外”分别指的是朝向或远离特定部件几何中心的方向。

## 实施例

[0018] (1)取某公司的SDS干法脱硫渣,经检测含硫酸钠24%、碳酸钠72%,其他为少量的有机物和氯化钠,先经催化裂解去除大部分有机物,优选的裂解温度550℃。

[0019] (2)裂解产物按照0.3:1的固液比溶解,温度控制在30~40℃,经过滤装置去除炭渣,得到滤液,滤液加入氧化剂进行氧化去除有机物和色度,优选的氧化剂为双氧水、次氯酸钠和臭氧中的一种或几种。

[0020] (3)向2中滤液加入醋酸,调pH至7~8,析出大量的白色固体,通过离心机离心,得到碳酸氢钠固体,烘干后经检测含量为99.6%。

[0021] (4)取3中离心液加入50%硫酸,调pH至1,真空冷凝得到50%醋酸,此时溶液中基本为硫酸钠溶液,经固液分离,烘干后得到硫酸钠产品,经检测含量为99%。

[0022] (5)取3中离心液加入50%硫酸,调pH至3,真空冷凝得到30%醋酸,此时溶液中基本为硫酸钠溶液,经固液分离,烘干后得到硫酸钠产品,经检测含量为92%。

[0023] 从(4)和(5)结果对比看,酸化pH为1时,所回收醋酸浓度可达50%,同时得到的硫酸钠含量达到99%,而酸化pH为3时,所回收醋酸浓度仅为30%,同时因醋酸钠的存在导致硫酸钠含量仅为92%。

### 实施例

[0024] (1)取某公司的SDS干法脱硫渣,经检测含硫酸钠30%、碳酸钠65%,其他为少量的有机物和氯化钠,先经催化裂解去除大部分有机物,优选的裂解温度500℃。

[0025] (2)裂解产物按照0.3:1的固液比溶解,温度控制在30~40℃,经过滤装置去除炭渣,得到滤液,滤液加入氧化剂进行氧化去除有机物和色度,优选的氧化剂为双氧水、次氯酸钠和臭氧中的一种或几种。

[0026] (3)向2中滤液加入醋酸,调pH至7~8,析出大量的白色固体,通过离心机离心,得到碳酸氢钠固体,烘干后经检测含量为99.3%。

[0027] (4)取3中离心液加入50%硫酸,调pH至1,真空冷凝得到50%醋酸,此时溶液中基本为硫酸钠溶液,经固液分离,烘干后得到硫酸钠产品,经检测含量为99.2%。

[0028] (5)取3中离心液加入30%盐酸,调pH至1,真空冷凝得到45%醋酸,此时溶液中为硫酸钠和氯化钠混合溶液,经固液分离仅得到少量的印染用盐。

[0029] 从(4)和(5)结果对比看,加入硫酸时,所回收醋酸浓度可达50%,同时得到的硫酸钠含量达到99.3%,而加入盐酸时,回收醋酸浓度为45%,变化不大,但因加入的是盐酸,母液硫酸钠总量没有增加,不易饱和,导致盐析出量降低,同时得到的是氯化钠和硫酸钠的混盐,仅可作印染用盐。所以优选的是硫酸酸化。

[0030] 本发明是通过醋酸强酸制弱酸得到碳酸氢钠盐,再通过强酸性条件下回收醋酸并回用,回收醋酸后的溶液基本只含硫酸钠,并通过饱和析出的方式,所以纯度很高。

[0031] 本发明方案所公开的技术手段不仅限于上述实施方式所公开的技术手段,还包括由以上技术特征任意组合所组成的技术方案。

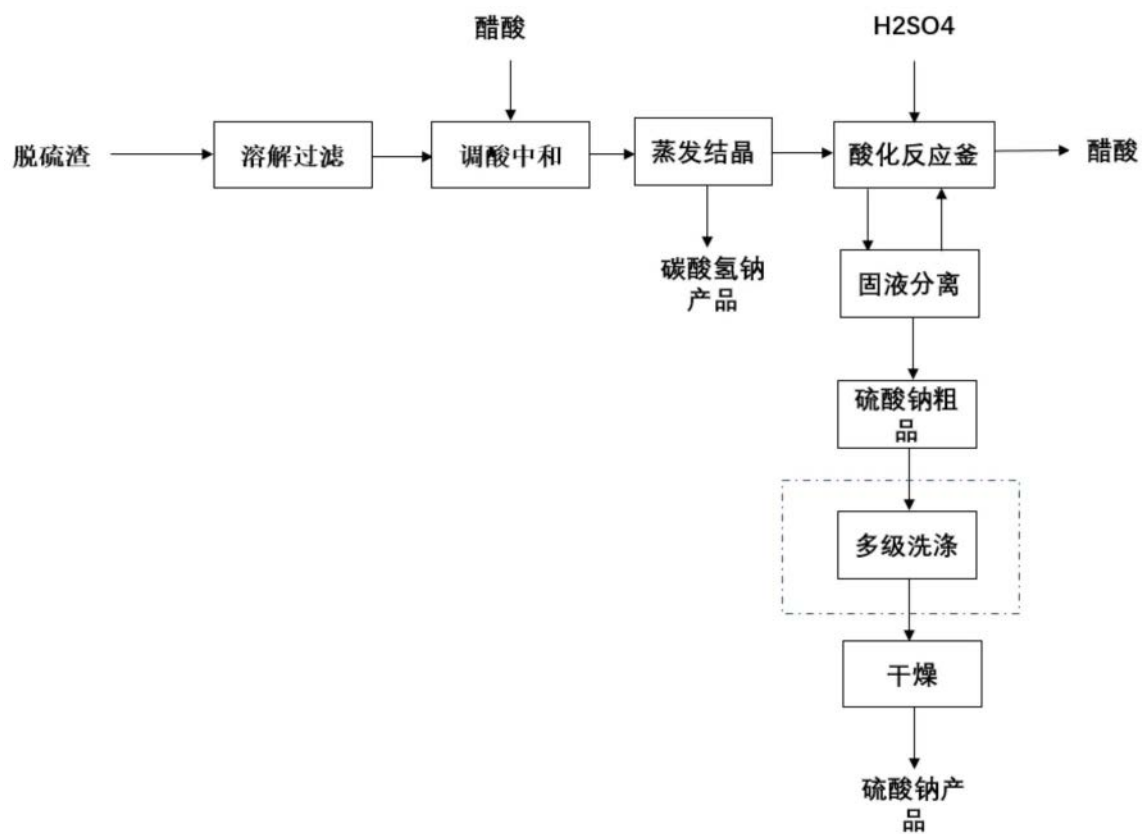


图1