



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105080319 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201410192646.4

C01F 11/46(2006.01)

(22)申请日 2014.05.05

C01B 21/38(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105080319 A

(56)对比文件

JP S5114873 A,1976.02.05,

JP S5249982 A,1977.04.21,

WO 8503238 A2,1985.08.01,

CN 102553434 A,2012.07.11,

(43)申请公布日 2015.11.25

(73)专利权人 淮南市明月环保科技有限公司
司

审查员 曹发

地址 232001 安徽省淮南市田家庵区朝阳
街道柏园南村教苑2栋602室

(72)发明人 陶俊 徐继红 陶陶

(51)Int.Cl.

B01D 53/78(2006.01)

B01D 53/60(2006.01)

B01D 53/96(2006.01)

B01D 47/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺

(57)摘要

一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须的工艺,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO₂和NO_x,然后NO_x通过解析回收,SO₂通过反应制备亚硫酸钙晶须并进一步制备无水硫酸钙晶须,吸收液通过电解得到再生;本发明的有益效果是:解决了NO_x的回收利用问题,回收率≥85%;脱硝过程变成生产硝酸等高附加价值产品的过程,电解装置消耗直流电减少,副产无水硫酸钙晶须的品质更高。

1. 一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO₂和NO_x,然后NO_x通过解析回收,SO₂通过反应制备亚硫酸钙晶须并进一步制备无水硫酸钙晶须,吸收液通过电解得到再生;

其具体步骤:

a、烟气中SO₂和NO_x的吸收,脱硫脱硝及形成亚硫酸钙晶须

烟气进入吸收塔中部,以配方溶液吸收烟气中NO_x,以石灰石为脱硫吸收剂吸收烟气中SO₂;

b、NO_x的解析回收和吸收液的电解再生

在吸收塔内设置隔板以形成气穴,塔内设置电解装置或塔外设置解析回收及电解再生装置让浆液流过,负压解析NO_x,并对吸收液进行电解,使吸收液得到再生;

c、无水硫酸钙晶须制备

吸收所得亚硫酸作为硫源与碳酸钙在吸收塔底搅拌作用下反应并产生晶型转变形成以亚硫酸钙为主要成分含少量硫酸钙的晶须;吸收塔中浆液大部循环,少部分输出送过滤,过滤液送回吸收塔,过滤固相物质经热风干燥得到无水硫酸钙晶须;

d、解析气体的利用

富含NO_x的解析气体,用碱液吸收净制后送后处理生产硝酸。

2. 根据权利要求1所述的回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺,其特征在于:所述吸收剂配方包括:硫酸铵浓度15~40% (质量分数),硫酸亚铁浓度0.1~1% (质量分数),氨羧络合剂浓度0.1~1% (质量分数),季铵盐浓度0~10% (质量分数),甘油浓度0~5% (质量分数);所述电解是以石墨作电极,通入直流电,电压1~3V。

一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺

[0001] 本发明属于锅炉尾气处理领域。本发明涉及一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须的方法,更具体地说,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO₂和NO_x,然后NO_x通过解析回收,SO₂通过反应制备亚硫酸钙晶须并进一步制备无水硫酸钙晶须,吸收液通过电解得到再生。

背景技术

[0002] 当前烟气脱硫脱硝主要采用的是“湿式烟气脱硫(Wet-FGD)和NH₃选择性催化还原(SCR)技术脱硝”。

[0003] 目前,世界上烟气脱硫的方法已达100多种,工业上应用的方法也约有20种。其中湿法脱硫技术应用约占整个工业化脱硫装置的85%左右,而湿式石灰石/石灰法又占湿法的约80%,在当今技术中占主导地位。

[0004] 目前的石灰石/石膏法脱硫技术,在吸收循环液pH<6的酸性条件下吸收SO₂,生成亚硫酸钙,再向吸收塔的浆液中鼓入空气的方法强制使CaSO₃氧化为CaSO₄(石膏)。现有的石灰石/石膏法脱硫技术存在着下面的不足:

[0005] 1) 碳酸钙在水溶液中的分解效率低,导致碳酸钙分解不完全,脱硫效率不足;

[0006] 2) 向吸收塔的浆液中鼓入空气的方法强制使CaSO₃氧化为CaSO₄(石膏),空气的压缩增加成本,也挤占气体通量,碳酸钙分解效率低再加上鼓入空气挤占气体通量,使吸收塔负荷低,还有副产的固液分离困难等,使得脱硫的运行成本高;

[0007] 3) 由于碳酸钙的分解反应不充分、亚硫酸钙的氧化困难及亚硫酸钙与硫酸钙的分级困难,脱硫石膏中含有一定量的碳酸钙和亚硫酸钙,即副产物石膏达不到应用品级,一般作为废物抛弃,污染环境。

[0008] 上述的技术难题使该法的应用蒙上阴影。

[0009] 对NO_x的控制,目前主要是采取低氮氧化物燃烧技术和NH₃选择性催化还原(SCR)。SCR是所有脱氮氧化物中效率最高的,与燃烧改性相结合,可减少90%的NO_x排放。欧洲与日本装备的SCR,能脱除60%~80%的NO,氨泄漏率低于5ppm。

[0010] 现有的SCR法脱硝技术存在着下面的不足:

[0011] 1) SCR脱硝一般采取两层蜂窝状催化剂,安装在省煤器与空气预热器之间,催化剂层需不断震荡(往往采取声波震荡,实际又产生刺耳的声波污染)和采取蒸汽吹扫以防飞灰沉积,但仍由于小颗粒易堵塞催化剂,催化剂活性大大降低,需要体积庞大的催化剂层,加上催化剂本身价格较高,导致投资大,运行成本高;

[0012] 2) SCR对中高硫煤的适应性差,因为烟气中硫组分降低催化剂寿命(欧洲和日本多将其用于低硫煤),不适应我国普遍使用的高硫煤;

[0013] 3) 消耗氨,含氨的飞灰出售价格也降低了。

[0014] SCR脱硝不适合我国国情,只有大型锅炉被迫应用,脱硝成本高昂成为企业的极大负担,中小锅炉继续排放造成严重环境污染。

[0015] 硫酸钙晶须具有优良的力学性能、良好的相容性、优良的平滑性、再生性能好、毒

性低、制造成本低,主要用于造纸、复合材料的增加组元、摩擦材料、环境工程过滤、沥青改性,以及提高涂料和油漆的附着力、耐高温性及绝缘性,且价格仅为碳化硅晶须的200~300分之一,具有很强的市场竞争力。硫酸钙晶须属于高性能、高附加值的石膏系列产品,以其优良的性价比及环保性能为其赢得了广阔的市场前景,市场潜力巨大。

发明内容

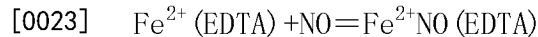
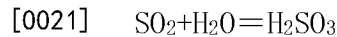
[0016] 针对Wet-FGD+SCR组合脱硫脱硝投资大、运行费用高,需消耗价值较高的氨、副产价值低的缺点,本发明提出一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺,该工艺设计合理,达成除尘、同时脱硫脱硝并回收NO_x及生产硫酸钙晶须的目的,系统投资少、运行稳定可靠、资源能源消耗少,副产价值高。

[0017] 一种回收NO_x的脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO₂和NO_x,然后NO_x通过解析回收,SO₂通过反应制备亚硫酸钙晶须并进一步制备无水硫酸钙晶须,吸收液通过电解得到再生;

[0018] 其具体步骤:

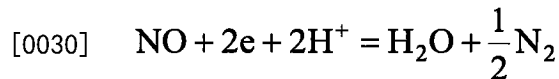
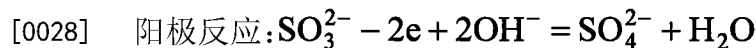
[0019] a、烟气中SO₂和NO_x的吸收,脱硫脱硝及形成亚硫酸钙晶须

[0020] 烟气进入吸收塔中部,以配方溶液吸收烟气中NO_x,以石灰石为脱硫吸收剂吸收烟气中SO₂;反应式如下:



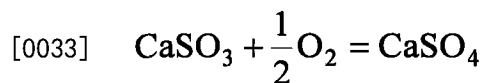
[0025] b、NO_x的解析回收和吸收液的电解再生

[0026] 在吸收塔内设置隔板以形成气穴,塔内设置电解装置或塔外设置解析回收及电解再生装置让浆液流过,负压解析NO_x,并对吸收液进行电解,使吸收液得到再生;反应式如下:



[0031] c、无水硫酸钙晶须制备

[0032] 吸收所得亚硫酸作为硫源与碳酸钙在吸收塔底搅拌作用下反应并产生晶型转变形成以亚硫酸钙为主要成分含少量硫酸钙的晶须;吸收塔中浆液大部循环,少部分输出送过滤,过滤液送回吸收塔,过滤固相物质经热风干燥得到无水硫酸钙晶须;反应式如下:



[0034] d、解析气体的利用

[0035] 富含NO_x的解析气体,用碱液吸收净制后送后处理生产硝酸;

[0036] 以上所述吸收剂配方包括:硫酸铵浓度15~40%(质量分数,以下同),硫酸亚铁浓

度0.1~1%，氨羧络合剂浓度0.1~1%，季铵盐浓度0~10%，甘油浓度0~5%；所述电解是以石墨作电极，通入直流电，电压1~3V。

[0037] 本技术体现在以下几点：

[0038] (1) CN102485324A公开了硫铵-石灰石法烟气脱硫，是一种非常好的脱硫方法；CN102794101A公开了一种石灰石脱硫联产石膏晶须工艺，在硫铵-石灰石法脱硫的基础上开发了副产为晶须的工艺；申请号为201310729337.1的专利申请提出一种无水硫酸钙晶须制备方法，是对硫铵-石灰石法脱硫联产石膏晶须工艺的进一步认识和开发；申请号为201410155969.6的专利申请提出一种同时脱硫脱硝联产硫酸钙晶须工艺，在脱硫生产晶须的同时解决了脱硝问题，本工艺在以上专利的基础上，解决了NO_x的回收利用问题。

[0039] (2) 回收NO_x，脱硝过程变成生产硝酸等高附加价值产品的过程。

[0040] (3) 回收NO_x，使本工艺电解装置消耗直流电减少，电解的目的只是维持亚铁离子状态。

[0041] (4) 回收NO_x，使本工艺电解装置消耗直流电减少，电解产生的硫酸根较少，副产无水硫酸钙晶须的品质更高。

[0042] 本发明的具体实现过程：烟气进入脱硫脱硝吸收塔中部，与从上部喷淋下的循环浆液逆流接触，通过喷淋洗涤，烟气中的二氧化硫、氮氧化物及粉尘被除去，再经塔顶工艺水洗涤，净化烟气离开吸收系统送烟囱。在吸收塔内设置隔板形成解析气穴，在吸收塔底部设置电解装置，或塔外设置电解装置让浆液流过，解析气体净化处理后送制硝酸等。对吸收液进行电解维持一定的亚铁浓度；反应所得硫酸盐及吸收所得亚硫酸盐作为硫源与碳酸钙在吸收塔底搅拌作用下反应并产生晶型转变形成以亚硫酸钙为主要成分含少量硫酸钙的晶须；吸收塔中浆液大部循环，少部分输出送过滤，过滤液送回吸收塔，过滤固相物质送经热风干燥得到无水硫酸钙晶须；所述吸收剂配方包括：硫酸铵浓度15~40%，硫酸亚铁浓度0.1~1%，氨羧络合剂浓度0.1~1%，季铵盐浓度0~5%，甘油浓度0~5%；所述电解是以石墨作电极，通入直流电，电压1~3V。

附图说明

[0043] 附图1是发明实施例1的工艺流程示意图

[0044] 附图2是发明实施例2的工艺流程示意图

[0045] 附图3是发明实施例3的工艺流程示意图

具体实施方式

[0046] 由于所述工艺中解析过程设备设计具有灵活性，电解装置有塔内、塔外设置之别，石灰石成浆条件及加料位置可以灵活调整，本发明的具体实施方式有多种组合，仅例举典型组合。

[0047] 实施例1

[0048] 图1中脱硫脱硝吸收塔1，电解装置2，过滤机3，滤液槽4，洗涤液槽5，料浆槽6，浆液泵7，滤液泵8，洗涤液泵9，料浆泵10，真空泵11；石灰粉A，烟气B，回收NO_x气体C，净化烟气D，洗涤工艺水E，石膏晶须F。

[0049] 温度为150℃的烟气B进入脱硫脱硝吸收塔1中部，与从上部喷淋下的循环浆液、料

浆液、过滤液和洗涤工艺水逆流接触,塔内浆液的循环可设可不设,在图中未画出,塔内浆液流经塔外电解装置2,一部流入送料浆槽6与输入的石灰粉A制浆再由料浆泵10送入脱硫脱硝吸收塔1,一部由浆液泵7输出,送过滤机3,过滤液收集于滤液槽4,由滤液泵8送回脱硫脱硝吸收塔1;过滤固相经洗涤工艺水E洗涤,洗涤液收集于洗涤液槽5,由洗涤液泵9送往脱硫脱硝吸收塔1。通过喷淋洗涤,烟气中的粉尘、二氧化硫、氮氧化物被除去,净化烟气D温度约50℃离开吸收系统送烟囱。在脱硫脱硝吸收塔1外部设置塔外电解装置2,在浆液流过时对吸收液进行电解维持二价铁的浓度;吸收所得亚硫酸作为硫源与碳酸钙在吸收塔底搅拌作用下反应并产生晶型转变形成以亚硫酸钙为主要成分含少量硫酸钙的石膏晶须F,经过滤、洗涤,再经热空气烘干并反应制得无水硫酸钙晶须;在吸收塔内设置隔板形成气穴获得解析气体,与吸收塔外电解装置解析气体汇合由真空泵11送解析气体净化处理装置处理后送制硝酸等。

[0050] 采用的吸收剂配方:硫酸铵浓度25%,硫酸亚铁浓度0.4%,氨羧络合剂浓度0.4%,季铵盐浓度4%,甘油浓度5%;电解是以石墨作电极,通入直流电,电压1V。

[0051] 实施效果:脱硫率 $\geq 95\%$,脱硝率 $\geq 90\%$,NO_x回收率 $\geq 85\%$,所制晶须长径比 ≥ 50 。

[0052] 实施例2

[0053] 图2中脱硫脱硝吸收塔1,料浆槽2,过滤机3,滤液槽4,洗涤液槽5,浆液泵6,料浆泵7,滤液泵8,洗涤液泵9,真空泵10;石灰粉A,烟气B,净化烟气C,回收NO_x气D,洗涤工艺水E,石膏晶须F。

[0054] 温度为150℃的烟气B进入脱硫脱硝吸收塔1中部,与从上部喷淋下的循环浆液、料浆液、过滤液和洗涤工艺水逆流接触,塔内浆液的循环可设可不设,在图中未画出,塔内浆液由浆液泵6输出,一部送料浆槽2与输入的石灰粉A制浆再由料浆泵7送入脱硫脱硝吸收塔1,一部送过滤机3,过滤液收集于滤液槽4,由滤液泵8送回脱硫脱硝吸收塔1;过滤固相经洗涤工艺水E洗涤,洗涤液收集于洗涤液槽5,由洗涤液泵9送往脱硫脱硝吸收塔1。通过喷淋洗涤,烟气中的粉尘、二氧化硫、氮氧化物被除去,净化烟气C温度约50℃离开吸收系统送烟囱。在脱硫脱硝吸收塔1底部设置塔内电解装置,对吸收液进行电解维持亚铁浓度;吸收所得亚硫酸作为硫源与碳酸钙在吸收塔底搅拌作用下反应并产生晶型转变形成以亚硫酸钙为主要成分含少量硫酸钙的石膏晶须E,经过滤、洗涤,再经热空气烘干并反应制得无水硫酸钙晶须;在吸收塔内设置隔板形成气穴获得解析气体,由真空泵10送解析气体净化处理装置处理后送制硝酸等。

[0055] 采用的吸收剂配方:硫酸铵浓度25%,硫酸亚铁浓度0.4%,氨羧络合剂浓度0.4%,季铵盐浓度4%,甘油浓度5%;电解是以石墨作电极,通入直流电,电压1V。

[0056] 实施效果:脱硫率 $\geq 95\%$,脱硝率 $\geq 90\%$,NO_x回收率 $\geq 85\%$,所制晶须长径比 ≥ 50 。

[0057] 实施例3

[0058] 图3中脱硫脱硝吸收塔1,过滤机2,料浆槽3,洗涤液槽4,浆液泵5,循环浆液泵6,真空泵7,料浆泵8,洗涤液泵9;烟气A,净化烟气B,回收NO_x气C,洗涤工艺水D,石灰粉E,石膏晶须F。

[0059] 温度为150℃的烟气A进入脱硫脱硝吸收塔1中部,与从上部喷淋下的循环浆液、料

浆液和洗涤工艺水逆流接触,塔内浆液大部分由循环浆液泵6实现循环,少部分由浆液泵5输出送过滤机2过滤,滤液与输入的石灰粉E在料浆槽3中制浆再由料浆泵8送入脱硫脱硝吸收塔1,过滤固相经洗涤工艺水D洗涤,洗涤液收集于洗涤液槽4,由洗涤液泵9送往脱硫脱硝吸收塔1。通过喷淋洗涤,烟气中的粉尘、二氧化硫、氮氧化物被除去,净化烟气B温度约50℃离开吸收系统送烟囱。在脱硫脱硝吸收塔1底部设置塔内电解装置,对吸收液进行电解维持亚铁浓度;吸收所得亚硫酸作为硫源与碳酸钙在吸收塔底搅拌作用下反应并产生晶型转变形成以亚硫酸钙为主要成分含少量硫酸钙的石膏晶须F,经过滤、洗涤,再经热空气烘干并反应制得无水硫酸钙晶须;在吸收塔内设置隔板形成气穴获得解析气体,由真空泵7送解析气体净化处理装置处理后送制硝酸等。

[0060] 采用的吸收剂配方:硫酸铵浓度25%,硫酸亚铁浓度0.4%,氨羧络合剂浓度0.4%,季铵盐浓度4%,甘油浓度5%;电解是以石墨作电极,通入直流电,电压1V。

[0061] 实施效果:脱硫率 $\geq 95\%$,脱硝率 $\geq 90\%$,NO_x回收率 $\geq 85\%$,所制晶须长径比 ≥ 50 。

[0062] 本发明的有益效果是:解决了NO_x的回收利用问题,回收率 $\geq 85\%$;脱硝过程变成生产硝酸等高附加价值产品的过程,电解装置消耗直流电减少,副产无水硫酸钙晶须的品质更高。

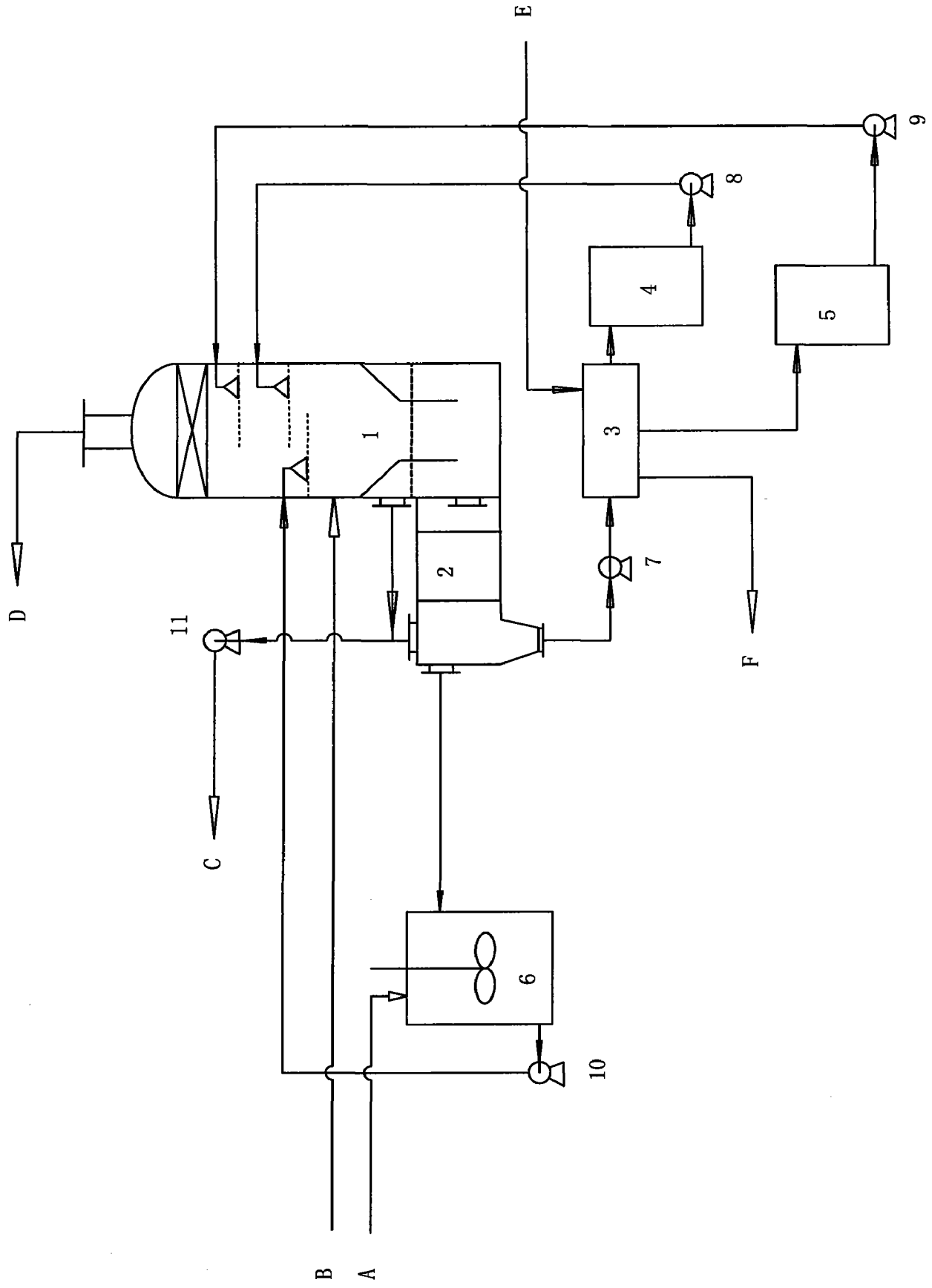


图1

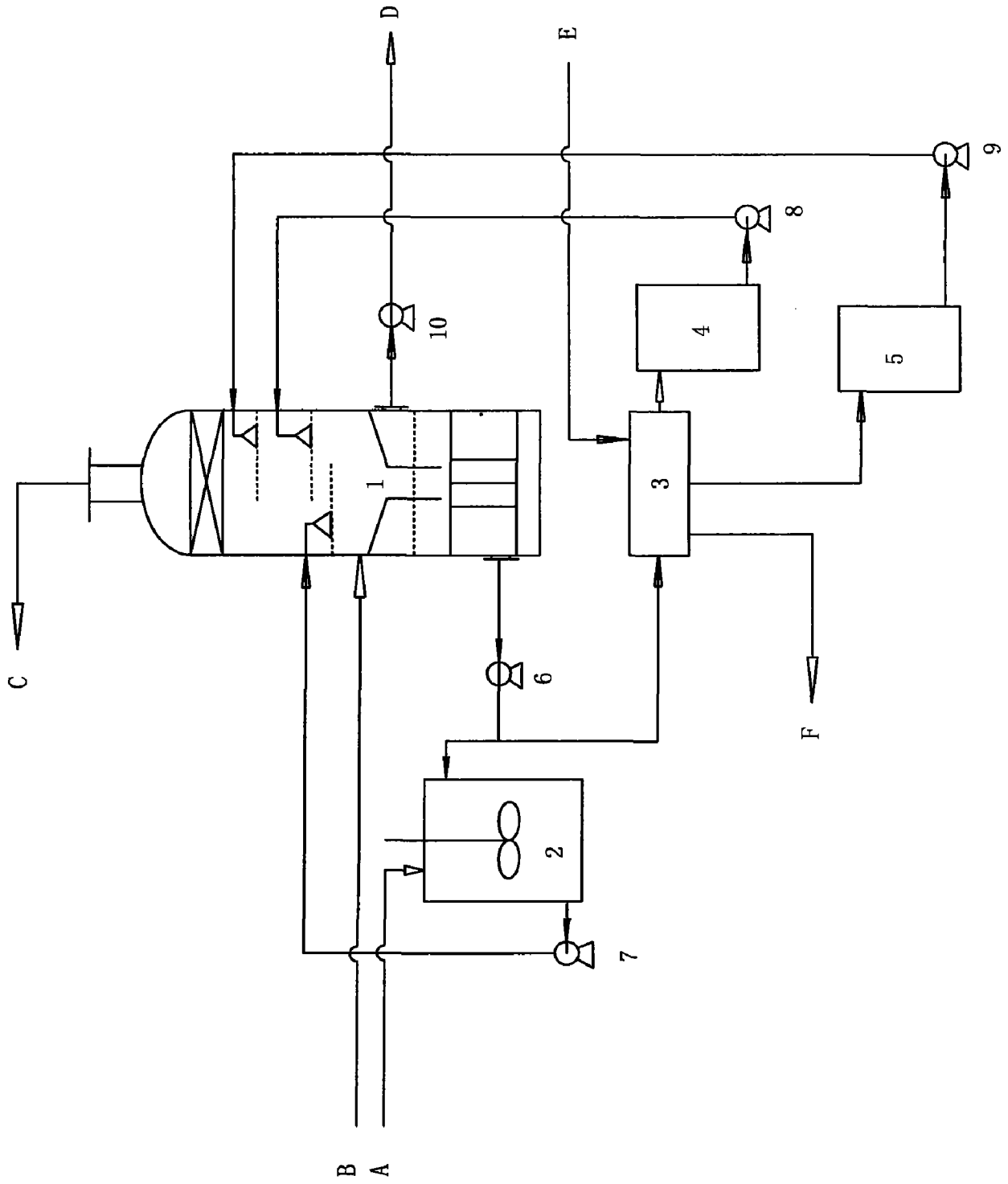


图2

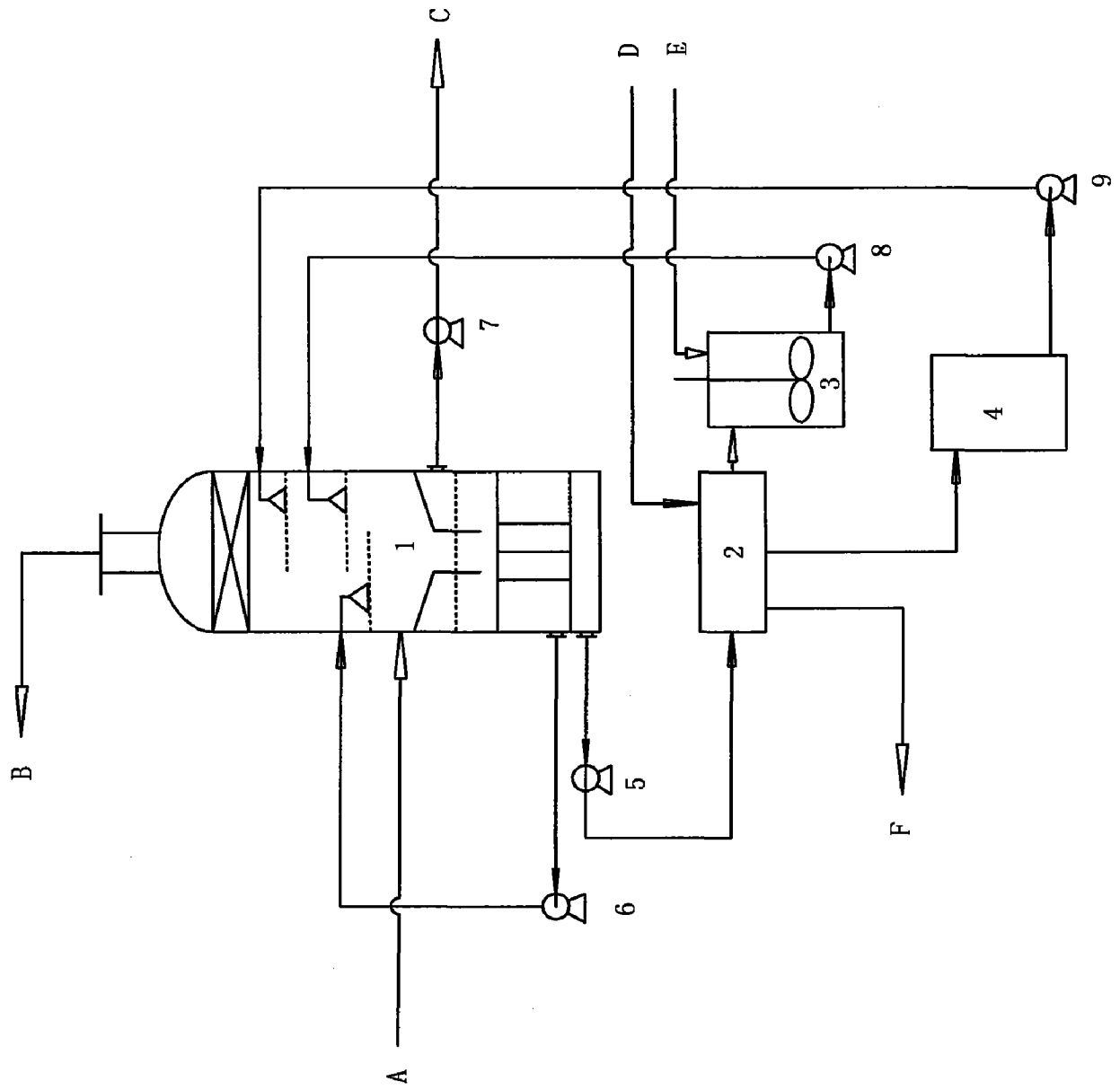


图3