



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102728204 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201210251760. 0

(22) 申请日 2012. 07. 20

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

(72) 发明人 龙湘犁 仇学伟 袁涓康

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

31213

代理人 郭震中

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/60 (2006. 01)

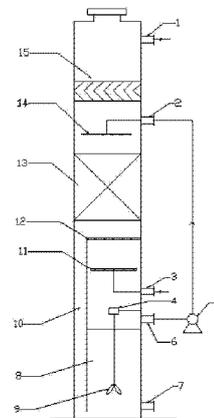
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

一种同时治理废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的吸收塔

## (57) 摘要

本发明一种从烟气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,所述的吸收塔由塔体;在塔顶部的有一个气出口;在塔内部、净化烟气出口下方有一除沫层,除沫层中设有除沫部件;在塔体内上部、除沫层下方、并与塔体上的吸收液入口相连接的一个吸收液分布装置;设置在所述的吸收液分布装置下方的二氧化硫和氮氧化物吸收层;设置在二氧化硫和氮氧化物吸收层下方的塔板;设置在塔板下方的烟气分布器;设置在烟气分布器下方的搅拌机;设置在搅拌机下方、吸收液再生槽上方的循环吸收液出口;设置在循环吸收液出口下方的吸收液再生槽;设置在吸收液再生槽下部的排空口;设置在塔板与吸收液再生槽之间的降液管构成。



1. 一种从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,其特征在于,所述的吸收塔由下述设置构成:

在塔体顶部有一个净化烟气的出口;

在塔内部、净化烟气的出口下方有一除沫层,除沫层中设有除沫部件;

在塔体内除沫层下方有一个与塔体上的吸收液入口相连接的吸收液分布装置;

在所述的吸收液分布装置下方有一个二氧化硫和氮氧化物吸收层;

在所述的二氧化硫和氮氧化物吸收层下方有一块塔板;

在塔板下方有一个与烟气入口相连接的烟气分布器;

在烟气分布器下方有一个搅拌机;

在一个搅拌机下方有一个吸收液再生槽;该吸收液再生槽上方有一个循环吸收液出口;在吸收液再生槽下部的塔体上有一个排空口;并且上述的塔板与吸收液再生槽之间由降液管连接。

2. 根据权利要求1所述的从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,特征在于,所述的除沫层为低阻力的板波纹规整填料或丝网填料,层的高度为0.1~3m,传质面积为 $50 \sim 500\text{m}^2\text{m}^{-3}$ ;所述的板波纹规整填料的材质为聚丙烯或玻璃钢。

3. 根据权利要求1所述的从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,特征在于,所述的吸收液分布装置是喷嘴、多孔管、或槽式分布器。

4. 根据权利要求1所述的从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,特征在于,所述的二氧化硫和氮氧化物吸收层选用板波纹规整填料、格栅填料或筛板;板波纹规整填料或格栅填料传质面积为 $100 \sim 500\text{m}^2\text{m}^{-3}$ ,传质构件层的高度为0.5~7m;筛板的开孔率为8-32%,孔径为12-25mm,筛板为2-6块,吸收层的材质为聚丙烯或玻璃钢。

5. 根据权利要求1所述的从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,特征在于,所述的塔板是常用的浮阀型塔板、泡罩型塔板或筛孔型塔板;材质为聚丙烯或玻璃钢。

6. 根据权利要求1所述的从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,特征在于,所述的吸收液再生槽,是装填有活性炭催化剂的浆态床,活性炭催化剂的装填量为: $0.5 \sim 40\text{kg}/\text{m}^3$ ;再生槽内的pH值为:1~8;搅拌机的转速为:50~500转/分。

7. 根据权利要求1所述的从废气中同时脱除二氧化硫和氮氧化物的吸收塔,特征在于,所述的活性炭催化剂是由椰壳、木屑或煤质制备的活性炭。

## 一种同时治理废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的吸收塔

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的装置,具体涉及用水溶液脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的装置。

### 背景技术

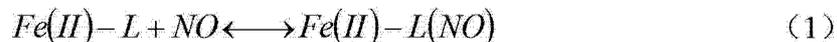
[0002] SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 是排放量最多、危害性最大的两种污染气体,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 是主要的产生酸雨污染的物质,氮氧化物还会形成光化学污染、产生温室效应、破坏臭氧层、对人体有致毒作用。2010 年,我国二氧化硫排放总量为 2320 万吨,氮氧化物排放总量为 2273.6 万吨,由煤燃烧产生的 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 分别占 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 排放总量的五成和六成以上。近年来,我国一些特大型城市的空气氮氧化物浓度超标,氮氧化物的环境容量已基本处于饱和状态,一些地方甚至产生光化学烟雾现象,我国酸性降水中,硝酸根和硫酸根离子浓度比例已由 2000 年的 0.15:1 发展为 2008 年的 0.258:1,表明我国未来的酸雨污染可能将由硫酸型向硫酸/硝酸复合型发展,控制 SO<sub>2</sub> 和 NO 的排放已是迫在眉睫。

[0003] NO<sub>x</sub> 是氮氧化物的统称,包括 N<sub>2</sub>O、NO、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等,大气中 95% 以上的 NO<sub>x</sub> 为 NO, NO<sub>2</sub> 只占很少量,烟道气中的 NO<sub>x</sub>90% 以上也是 NO。由于 NO 反应能力较差,因此,其脱除在技术上也相当困难。经过多年的研究已经开发了多种的脱硝方法。目前,工业上采用较多的为催化还原法,如专利 US Patent 4,221,768、Swedish Patent 8404840-4、US Patent 4,101,238、US Patent 4,048,112 所公开的方法,但该方法反应需消耗大量的还原剂,而且烟气中的 NO 不能回收利用。

[0004] 日本专利 P1659565j (1976)、P181759c (1976)、P63100918, A2 (1988) 所提出采用氧化剂,如氯酸、高锰酸钾、双氧水、臭氧等,实现同时脱除 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub>,液相氧化方法由于成本高等原因而未能推广开来。另一种方法采用黄磷(见文献 Nature, 1990, 343(11):151-153),能同时脱除烟气中的 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub>,但属于全抛弃法。该法要消耗大量的磷资源,而且其毒性大,操作要求较高。

[0005] 二价铁的络合物 Fe(II)-L (L 为配位体,可以是乙二胺四乙酸、氨三乙酸、柠檬酸等)可以用来脱除废气中 NO, Fe(II)-L 和 NO 的反应式如下:

[0006]



[0007] 由于 Fe(II)-L 易被氧化为 Fe(III)-L,而 Fe(III)-L 不能络合 NO,使吸收效率迅速下降,因此这些方法迟迟不能投入商业运行。

[0008] 中国专利 CN101306308、CN101530730、CN101773770A 公开了用二价铁的络合物 Fe(II)-L 溶液脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的方法,其原理是这样的:

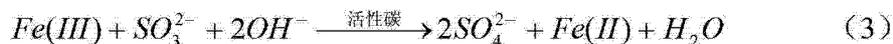
[0009] 利用含 Fe(II)-L 和脱硫剂组成的吸收液同时吸收 NO 和 SO<sub>2</sub>,Fe(II)-L 氧化生成的 Fe(III)-L 不能络合 NO,但在活性炭催化剂的作用下,Fe(III)-L 可以被分解成三价铁离子 Fe(III) 和 L (见式(2)), Fe(III) 具有较强的氧化能力,能够将 SO<sub>2</sub> 溶解在吸收溶液中产生的亚硫酸根氧化为硫酸根(见式(3)),其本身被还原为亚铁离子 Fe(II), Fe(II) 在溶

液中再与 L 结合生成 Fe(II)-L (反应(4)),使吸收剂得以再生,吸收液脱除 NO 的能力可以长期保持。

[0010]



[0011]



[0012]  $Fe(II) + L \longrightarrow Fe(II)-L \quad (4)$

[0013] 上述过程可以同时实现 NO 和 SO<sub>2</sub> 的脱除,吸收液循环使用,成本低廉,无二次废水污染产生,经济、技术优势明显。

## 发明内容

[0014] 本专利拟解决的技术问题是设计一种能实现同时脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的吸收塔,使工艺流程更加简洁,操作运行更加顺畅,并降低脱硫脱硝的建设成本和操作费用。

[0015] 本发明的技术方案:

[0016] 吸收塔为圆柱形或方形的立式塔体;该吸收塔结构如下:

[0017] 设置在塔顶部的净化烟气出口;

[0018] 设置在塔内上部、净化烟气出口下面的除沫层,经除沫层分离烟气中的液滴后,烟气的液沫夹带量小于 100mg Nm<sup>-3</sup>。除沫层为低阻力的规整填料,如板波纹填料或丝网填料,推荐传质面积为 50 ~ 500m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>,最佳值为 100 ~ 250m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>,板波纹规整填料的材质为聚丙烯或玻璃钢,传质构件层的高度为 0.3 ~ 3m,最佳值为 0.5 ~ 2m。

[0019] 设置在塔体内上部的、除沫层下方的、与设置在塔体上的吸收液入口相连接的吸收液分布装置,吸收液分布装置可以是任何一种型式,只要分布均匀,优选喷嘴,或多孔管,或槽式分布器,材质采用聚丙烯或玻璃钢。

[0020] 设置在吸收液分布装置下方的二氧化硫和氮氧化物吸收层,为吸收塔的核心结构,要求传质面积大、阻力低、耐腐蚀。传质构件层可选用板波纹规整填料、格栅填料或筛板,板波纹规整填料或格栅填料传质面积为 100 ~ 500m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>,最佳值为 150 ~ 250m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>,传质构件层的高度为 0.5 ~ 7m,最佳值为 1 ~ 5m;筛板的开孔率为 8-32%,孔径为 12-25mm,筛板为 2-6 块,适宜为 3-5 块。吸收层的材质为聚丙烯或玻璃钢。

[0021] 设置在所述的二氧化硫和氮氧化物吸收层下方的塔板,该塔板可以是常用的浮阀型塔板、泡罩型塔板和筛孔型塔板,材质为聚丙烯或玻璃钢等防腐材料。

[0022] 设置在塔板下方的与烟气入口相连接的烟气分布器。

[0023] 设置在烟气分布器下方、循环吸收液出口上方的搅拌机。

[0024] 设置在搅拌机下方、吸收液再生槽上方有一个循环吸收液出口。

[0025] 设置在循环吸收液出口下方的吸收液催化再生槽,该再生槽是一由炭催化剂和吸收液所构成的浆态床,再生槽下部的塔体上有一个排空口;并且上述的塔板与吸收液再生槽之间由降液管连接。

[0026] 采用上述装置实现从烟气中同时脱硫脱硝包括如下步骤:

[0027] 在二氧化硫和氮氧化物吸收层放入下述吸收液:可溶性亚铁盐和为配位体(可以是乙二胺四乙酸、氨三乙酸、柠檬酸等)配制的水溶液、或含有石灰石浆液、石灰溶液、氧化

镁、硫酸铵、亚硫酸钠、柠檬酸钠的可溶性亚铁盐和配位体配制的水溶液；其中：基于反应液总体积，Fe-L 浓度为  $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$  溶液，pH 值在  $1 \sim 9$ 。所述的可溶性亚铁盐和配位体配制的水溶液中含有氧化钙浓度  $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ 、氧化镁浓度  $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ 、碳酸钙浓度  $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ 、硫酸铵的重量百分浓度为 1-40%、或亚硫酸钠重量百分浓度为 1-20% 或柠檬酸钠重量百分浓度为 1-30%。

[0028] 含二氧化硫浓度为 700-4000ppm、氮氧化物浓度为 200-800ppm、温度为  $110 \sim 180^\circ\text{C}$  的锅炉烟气，直接由烟气入口通入塔内或经过再热器降温至  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  后进入塔内，通过烟气分布器分布后逆流向上，首先经过上方的塔板与吸收液接触冷却，然后进入二氧化硫和氮氧化物吸收区，与吸收液分布装置喷出的吸收液进行接触，NO 和  $\text{SO}_2$  的吸收在这一区域同时实现，然后随烟气进入除沫层，除去烟气中的雾滴后由净化烟气出口排入大气中。

[0029] 在二氧化硫和氮氧化物吸收层吸收了二氧化硫和氮氧化物的吸收液，顺流而下进入下方的塔板与高温的烟气接触后，经塔板的降液管进入吸收塔下部的再生槽，由下往上通过吸收液再生槽进行催化再生，再生后的吸收液由位于再生槽上方的循环吸收液出口经泵送入吸收塔上部的吸收液分布装置。

[0030] 为了确保气液两相充分接触，吸收液的喷淋密度在  $3 \sim 60 \text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{hr}^{-1}$  之间，优选  $5 \sim 20 \text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{hr}^{-1}$  之间，烟气和吸收液的体积流量比为 20-200。

[0031] 为了确保 NO 吸收效果，溶液的 pH 范围一般为： $3 \sim 11$ ，最佳值为： $5 \sim 9$ ；亚铁盐的浓度范围为： $0.005 \sim 0.1 \text{mol l}^{-1}$ ，优选为  $0.02 \sim 0.06 \text{mol l}^{-1}$ ；配体（可以是乙二胺四乙酸、氨三乙酸、柠檬酸钠等）的浓度范围为： $0.06 \sim 0.12 \text{mol l}^{-1}$ ，优选为  $0.02 \sim 0.07 \text{mol l}^{-1}$ 。

[0032] 为了确保吸收液的再生效果，再生槽的 pH 值为： $1 \sim 8$ ，最佳值为： $3 \sim 7$ 。炭催化剂的装填量为： $0.5 \sim 40 \text{kg/m}^3$ ，最佳值为： $5 \sim 15 \text{kg/m}^3$ ，包括由椰壳、木屑以及煤质等制备的活性炭。采用机械搅拌的方法使催化剂在再生槽内分布均匀，搅拌机的转速为： $50 \sim 500$  转/分，最佳值为： $150 \sim 350$  转/分。

[0033] 脱硫剂的浓度为  $0 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ 。优选为  $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ 。例如氧化钙的浓度为  $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ ，推荐为  $0.01 \sim 0.1 \text{mol l}^{-1}$ ；氧化镁的浓度范围为： $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ ，推荐为  $0.01 \sim 0.1 \text{mol l}^{-1}$ ；碳酸钙的浓度范围为： $0.005 \sim 0.3 \text{mol l}^{-1}$ ，推荐为  $0.01 \sim 0.1 \text{mol l}^{-1}$ ；硫酸铵的重量百分浓度为 1-40%，推荐为 10 ~ 30%；亚硫酸钠重量百分浓度为 1-20%，推荐为 10 ~ 30%；柠檬酸钠重量百分浓度为 1-30%，推荐为 5 ~ 20%。

[0034] 该脱硫脱硝塔可以实现如下七个功能： $\text{SO}_2$  吸收、亚硫酸根氧化、氮氧化物吸收、NO 还原、吸收液再生、烟气除尘、烟气除水沫（雾），能达到的技术指标如下：

[0035]  $\text{SO}_2$  吸收（或脱出）效率： $\geq 95 \sim 99\%$ ，

[0036] 氮氧化物脱出率： $\geq 90\%$ ，

[0037] 净化尾气的含水沫（雾）含量  $\leq 100 \text{mg/Nm}^3$

[0038] 除尘效果： $\geq 70 \sim 95\%$ ，

#### 附图说明

[0039] 图 1 是本发明的一种流程图。

[0040] 符号说明。

[0041] 1. 净化烟气出口, 2. 吸收液进口, 3. 烟气进口, 4. 搅拌机, 5. 泵, 6 循环吸收液出

口,7.排空口,8.吸收液再生槽,9.搅拌桨,10.塔降液管,11.气体分布器,12.塔板,13.吸收层,14.吸收液分布装置,15.除沫层。

### 具体实施方式

[0042] 以下结合实施例对本发明作进一步阐述,但不能限制本发明的内容。

#### [0043] 实施例 1

[0044] 一股流量为  $100\text{Nm}^3/\text{hr}$  烟气进入吸收塔,烟气中氮氧化物含量为 350ppm,  $\text{SO}_2$  含量为 1000ppm,含尘量为  $90\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,温度为  $130^\circ\text{C}$ 。

[0045] 如附图 1 所示,吸收塔的直径 0.5m,高 5m,塔内吸收层(13)采用  $100\text{m}^2\text{m}^{-3}$  板波纹规整填料,高度为 2m;除沫层(15)为传质面积为  $150\text{m}^2\text{m}^{-3}$  的聚丙烯板波纹填料,高度为 0.5m;塔板(12)为泡罩型塔板,孔径为 80mm、间距为 300mm。吸收液再生槽高 1.5m,内装 20-40 目的椰壳活性炭,装入量为  $4\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0046] 烟气从吸收塔的烟气入口(3)进入吸收塔,经气体分布器(11)由下往上通过塔板(12),吸收层(13)和除沫层(15)后,由净化烟气出口(1)排入大气。离开吸收塔后,尾气中  $\text{SO}_2$  含量为 20ppm,氮氧化物含量为 15ppm,水沫(雾)含量为  $40\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0047] 液体由吸收液进口(2)进入吸收塔内,由液体分布器(14)自上往下喷入吸收层,在吸收层吸收氮氧化物和  $\text{SO}_2$  后进入塔下部的塔板(12),由入口烟气预热后经塔板的降液管(10)进入塔底的吸收液再生槽(8),再自下而上通过吸收液再生槽(8),最后从吸收液循环出口(6)由泵(5)送回吸收塔内。吸收液流量  $0.8\text{m}^3/\text{hr}$ ,pH 值为 5.5-6.2,硫酸铵含量为 8-14% (重量),硫酸亚铁浓度为  $0.02\text{mol l}^{-1}$ ,乙二胺四乙酸二钠浓度为  $0.025\text{mol l}^{-1}$ 。

#### [0048] 实施例 2

[0049] 一台 270T/h 的燃煤锅炉,烟气流量为 30 万  $\text{Nm}^3/\text{hr}$ ,氮氧化物含量为 580ppm,  $\text{SO}_2$  含量为 1300ppm,含尘量为  $105\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,烟气温度为  $130^\circ\text{C}$ 。吸收塔直径 7m,高 15m。离开吸收塔后,尾气中  $\text{SO}_2$  含量为 15ppm,氮氧化物含量为 30ppm,水沫(雾)含量为  $80\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0050] 如附图 1,吸收塔中的吸收层采用  $100\text{m}^2\text{m}^{-3}$  板波纹规整填料,高度为 6m。吸收液流量  $200\text{m}^3/\text{hr}$ ,pH 值为 7.2-8.1,硫酸亚铁浓度为  $0.02\text{mol l}^{-1}$ ,氨三乙酸浓度为  $0.028\text{mol l}^{-1}$ ,氧化钙浓度为  $0.022\text{mol l}^{-1}$ 。吸收液再生槽高 2.0m,内装 20-40 目的煤质活性炭,装入量为  $25\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0051] 除沫层为传质面积为  $150\text{m}^2\text{m}^{-3}$  的聚丙烯板波纹填料,高度为 0.5m。

[0052] 塔板为筛孔型塔板,孔径为 15mm、开孔率为 9%。

#### [0053] 实施例 3

[0054] 一台 670T/h 的燃煤锅炉,烟气流量为 85 万  $\text{Nm}^3/\text{hr}$ ,氮氧化物含量为 540ppm,  $\text{SO}_2$  含量为 1800ppm,含尘量为  $190\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,烟气温度为  $170^\circ\text{C}$ 。吸收塔直径 9m,高 17m。离开吸收塔后,尾气中  $\text{SO}_2$  含量为 20ppm,氮氧化物含量为 40ppm,水沫(雾)含量为  $60\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0055] 吸收塔中:

[0056] 吸收层采用  $150\text{m}^2\text{m}^{-3}$  板波纹规整填料,高度为 7m。吸收液流量  $320\text{m}^3/\text{hr}$ ,pH 值为 7.8-8.2,氧化镁浓度为  $0.03\text{mol l}^{-1}$ ,硫酸亚铁浓度为  $0.03\text{mol l}^{-1}$ ,柠檬酸钠浓度为  $0.04\text{mol l}^{-1}$ 。

[0057] 吸收液再生槽高 2.5m,内装 20-40 目的煤质活性炭,装入量为  $35\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0058] 除沫层为传质面积为  $150\text{m}^2\ \text{m}^{-3}$  的聚丙烯板波纹填料, 高度为 1m。

[0059] 塔板为筛孔型塔板, 孔径为 20mm、开孔率为 10%。

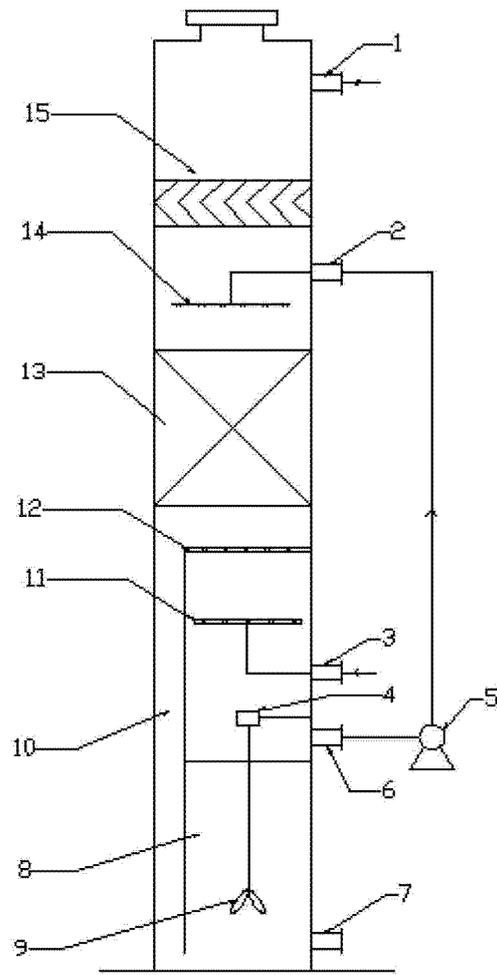


图 1