



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102755823 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201210283349. 1

(22) 申请日 2012. 08. 10

(73) 专利权人 江山市泰格化工有限公司
地址 324100 浙江省衢州市江山市双塔街道老虎坞

(72) 发明人 王继森 周万荣 涂军 占继善

(74) 专利代理机构 杭州裕阳专利事务所(普通合伙) 33221
代理人 应圣义

(56) 对比文件

CN 101703877 A, 2010. 05. 12,
CN 101956991 A, 2011. 01. 26,
EP 0873777 A2, 1998. 10. 28,
CN 101829491 A, 2010. 09. 15,

审查员 李正杰

(51) Int. Cl.

B01D 53/78(2006. 01)

B01D 53/50(2006. 01)

B01D 50/00(2006. 01)

C01C 1/22(2006. 01)

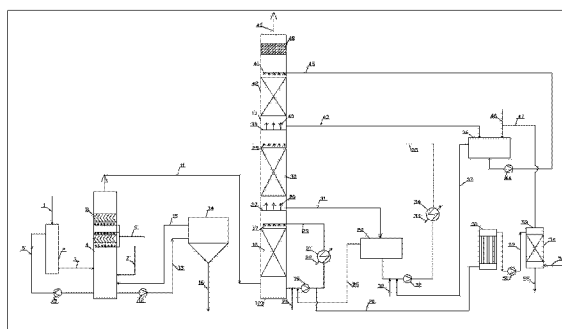
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高含硫锅炉烟气中SO₂的脱除和回收的方法,公开了一种采用氨水为原料脱硫回收制备高SO₂/NH₃值、高纯度亚硫酸氢铵的方法。包括如下步聚:(1)高含硫锅炉烟气经过干法除尘后,再经过湿法除尘降温,(2)采用氨水为吸收剂,在三级串联的脱硫吸收塔吸收烟气中的SO₂,采用外循环冷却的方式控制吸收温度,制造高SO₂/NH₃值的亚硫酸氢铵溶液,再经过水洗、除雾后达标排放,(3)经微孔过滤除去三价铁等高价的不溶性重金属离子,(4)再经过螯合型离子交换树脂除去重金属离子,得到产品。本发明脱硫后烟气中的SO₂浓度低,有效的回收了高含硫锅炉烟气中的SO₂,制备了高纯度、高SO₂/NH₃值的亚硫酸氢铵溶液。



1. 高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于,方法如下:

步骤 a:高含硫锅炉烟气经过干法除尘后,再经湿法洗涤器(2)除尘降温,得到的气液混合物进入气液分离塔(4),气液分离塔(4)下部的液体送回湿法洗涤器(2),自来水加入塔下部作为洗涤的补水;气液分离塔(4)上部的烟气经除雾器(8)除去夹带的液滴送至脱硫塔(100);气液分离塔(4)底部的洗涤液经沉降槽给料泵(12)送沉降槽(14)分离,上部的清液返回气液分离塔(4)作为洗涤液循环使用;

步骤 b:上述脱硫塔为三段组合式结构,气液分离塔(4)的烟气进入脱硫塔(100)下段,与下段液体分布器(17)返流的液体逆流接触,进行脱硫吸收并制备亚硫酸氢铵溶液;脱硫塔(100)下段底部的吸收液抽出一部分进入精密过滤器过滤,其余大部分经过冷却后返回下段液体分布器(17);中段循环槽(24)的亚硫酸盐溶液和外接的氨水,进入下段循环泵(19)进口作为吸收补充液,下段吸收控制液气比 3 ~ 6, SO_2/NH_3 摩尔比为 0.88 ~ 0.95,吸收温度在 20 ~ 60°C,亚硫酸盐浓度为 300 ~ 700g/L;

步骤 c:离开脱硫塔(100)下段的烟气进入脱硫塔(100)中段,与中段液体分布器(29)返流的液体逆流接触,进行脱硫吸收并制备亚硫酸氢铵溶液;中段隔板(27)上的吸收液进入中段循环槽(24),大部分经过冷却后返回液体分布器(29);上段循环槽(36)的亚硫酸盐溶液和外接氨水,进入中段循环泵(32)进口作为吸收补充液,中段吸收控制液气比 3 ~ 6, SO_2/NH_3 摩尔比为 0.65 ~ 0.80,吸收温度在 20 ~ 60°C,亚硫酸盐浓度为 200 ~ 600g/L;

步骤 d:离开脱硫塔(100)中段的烟气进入脱硫塔(100)上段,与上段液体分布器(41)返流的液体逆流接触,上段隔板(39)上的吸收液进入上段循环槽(36),大部分送回到液体分布器(41);该段为氨回收洗涤段,补加的软水或稀亚硫酸盐溶液进入上段循环槽(36),作为上段的洗涤吸收液,上段吸收控制液气比 1 ~ 3,亚硫酸盐浓度 < 50g/L;经洗涤后的烟气除去雾滴后排入烟囱;

步骤 e:由脱硫塔(100)下段来的亚硫酸氢铵溶液送入精密过滤器,除去杂质后的溶液送往离子交换器(54),用以除去水溶性的金属离子;

经过上述处理后,由高含硫锅炉烟气脱硫得到高纯度、高 SO_2/NH_3 值的亚硫酸氢铵溶液;

所述的高含硫锅炉烟气是指烟气中 SO_2 浓度在 8000 ~ 50000mg/Nm³;

所述的高纯度、高 SO_2/NH_3 值的亚硫酸氢铵溶液指,溶液中总亚盐浓度在 300 ~ 700g/L,硫酸铵 / 亚硫酸盐 ≤ 8% 重量浓度单位, SO_2/NH_3 值 0.80 ~ 1.00,铁离子含量 ≤ 3ppm。

2. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的高含硫锅炉烟气是指烟气中 SO_2 浓度在 20000 ~ 30000mg/Nm³。

3. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的步骤 a 中所述的干法除尘采用静电除尘器或布袋除尘器;湿法洗涤方法采用文丘里洗涤器洗涤、动力波洗涤器洗涤、空塔洗涤或填料塔洗涤。

4. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的步骤 a 中的除雾器(8)采用丝网除雾器、旋流板除雾器、折流板除雾器中的任意一种。

5. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的精密过滤器采用微孔过滤器、膜过滤器、板框压滤机中的任意一种。

6. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:离子交换树脂选用螯合型离子交换树脂。

7. 根据权利要求书 6 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的螯合型离子交换树脂为氨基膦酸钠型离子交换树脂。

8. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的脱硫塔(100)为规整填料塔、散装填料塔、泡沫塔、筛板塔或喷淋塔。

9. 根据权利要求书 1 所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的脱硫塔(100)为孔板波纹规整填料塔。

高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法

技术领域

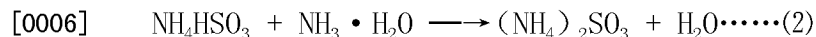
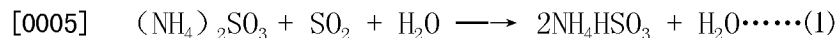
[0001] 本发明涉及一种高含硫锅炉烟气中 SO₂ 的脱除和回收的方法,尤其涉及一种采用氨水为原料脱硫回收制备高 SO₂/NH₃ 值、高纯度亚硫酸氢铵的方法。

背景技术

[0002] 高含硫燃煤、燃料油、燃料气锅炉的烟气中 SO₂ 治理是脱硫的一个难题。传统的石灰石法、双碱法等脱硫工艺,尽管可以做到达标排放,但存在着碱吸收剂耗量大、运行费用高的缺点,传统的氨法存在着回收的副产品杂质多、质量差,硫酸铵的附加值的缺点。基于循环经济理念,将高含硫锅炉烟气中的 SO₂ 资源化、高附加值利用出发,提出采用氨法脱硫吸收回收高 SO₂/NH₃ 值、高纯度的亚硫酸氢铵溶液。

[0003] 氨法脱硫有多种形式,如氨-硫酸铵法、氨-亚硫酸铵法、氨-亚硫酸氢铵法、氨-酸法,脱硫回收的产品分别是硫酸铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵,其中硫酸铵作为一种化肥,市场虽大但附加值较低,亚硫酸铵的用途则由于亚硫酸铵法造纸制浆的限制而缩减,氨-酸法制备硫酸的成本较高,经济上不合理,亚硫酸氢铵在合成材料、医药农药中间体等方面具有广泛的用途,如以亚硫酸氢铵为原料可以制备硫酸羟胺,进而合成己内酰胺、丁酮肟、乙醛肟等用途广泛的化工产品。

[0004] 氨法脱硫制备亚硫酸氢铵的原理如下:



[0007] 反应式(1)是脱硫的主要反应,(NH₄)₂SO₃ 具有很好的吸收 SO₂ 的能力,而 NH₄HSO₃ 则没有脱硫能力,反应式(2)是 NH₃·H₂O 与 NH₄HSO₃ 反应生成 (NH₄)₂SO₃,使吸收液保持脱硫能力。

[0008] 烟气洗涤如硫铁矿制酸行业常用的是动力波洗涤器、文氏管洗涤器、空塔洗涤、填料塔洗涤等,然而对于锅炉烟气采用循环稀酸进行洗涤还没有报道,而有采用脱硫除尘一体化的文丘里麻石塔、空塔、填料塔、喷射混合器、鼓泡塔等的报道。

[0009] 以前燃煤锅炉烟气的氨法脱硫采用脱硫与氧化分成两部分,或脱硫与氧化共存于一体化塔,吸收液即要确保脱硫效率又要为后面的将吸收液氧化成硫酸铵提供条件,其缺点是氨的逃逸损失大,脱硫效率不高。

[0010] 硫酸工业吸收尾气的氨法制备亚硫酸氢铵,其尾气中的 SO₂ 浓度低,尾气干净而无需除尘净化,回收的亚硫酸氢铵浓度高,一般采用两段吸收或三段吸收。

[0011] 冶炼烧结气脱硫回收 SO₂ 制酸是将烧结尾气经过两级动力波洗涤、一级空塔冷却、一级动力波洗涤、两级电除雾来进行烧结烟气的除尘和净化的,但存在着流程复杂、投资费用大、动力消耗高等缺点。

[0012] 以前的氨法脱硫的吸收塔型采用的是空塔、鼓泡塔、格栅塔,存在着吸收效率低、液气比大、铵盐氧化率高或阻力大等的缺点。

[0013] 以前的氨法脱硫尾气没有对氨回收段进行洗涤,一般采用两层折流板的脱水除雾

装置,尾气带水比较严重,脱水阻力大,脱水除雾效率低,造成氨逃逸损失大,且影响环境,采用湿式静电除尘器的投资费用很大,运行费用较高。

发明内容

[0014] 本发明的目的是提供一种流程简单,投资成本低,脱硫效率高,对环境友好的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度、高 SO_2/NH_3 值的亚硫酸氢铵的方法。

[0015] 为了解决上述技术问题,本发明通过下述技术方案得以解决:

[0016] 高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,方法如下:

[0017] 步骤 a:高含硫锅炉烟气经过干法除尘后,再经湿法洗涤器除尘降温,得到的气液混合物进入气液分离塔,气液分离塔下部的液体送回湿法洗涤器,自来水加入塔下部作为洗涤的补水;气液分离塔上部的烟气经除雾器除去夹带的液滴送至脱硫塔;气液分离塔底部的洗涤液经沉降槽给料泵送沉降槽分离,上部的清液返回气液分离塔作为洗涤液循环使用;

[0018] 步骤 b:上述脱硫塔为三段组合式结构,气液分离塔的烟气进入脱硫塔下段,与下段液体分布器返流的液体逆流接触,进行脱硫吸收并制备亚硫酸氢铵溶液;脱硫塔下段底部的吸收液抽出一部分进入精密过滤器过滤,其余大部分经过冷却后返回下段液体分布器;中段循环槽的亚硫酸盐溶液和外接的氨水,进入下段循环泵进口作为吸收补充液,下段吸收控制液气比 3 ~ 6, SO_2/NH_3 摩尔比为 0.88 ~ 0.95,吸收温度在 20 ~ 60°C,亚硫酸盐浓度为 300 ~ 700g/L;

[0019] 步骤 c:离开脱硫塔下段的烟气进入脱硫塔中段,与中段液体分布器返流的液体逆流接触,进行脱硫吸收并制备亚硫酸氢铵溶液;中段隔板上的吸收液进入中段循环槽,大部分经过冷却后返回液体分布器;上段循环槽的亚硫酸盐溶液和外接氨水,进入中段循环泵进口作为吸收补充液,中段吸收控制液气比 3 ~ 6, SO_2/NH_3 摩尔比为 0.65 ~ 0.80,吸收温度在 20 ~ 60°C,亚硫酸盐浓度为 200 ~ 600g/L;

[0020] 步骤 d:离开脱硫塔中段的烟气进入脱硫塔上段,与上段液体分布器返流的液体逆流接触,上段隔板上的吸收液进入上段循环槽,大部分送回到液体分布器;该段为氨回收洗涤段,补加的软水或稀亚硫酸盐溶液进入上段循环槽,作为上段的洗涤吸收液,上段吸收控制液气比 1 ~ 3,亚硫酸盐浓度 < 50g/L;经洗涤后的烟气除去雾滴后排入烟囱;

[0021] 步骤 e:由脱硫塔下段来的亚硫酸氢铵溶液送入精密过滤器,除去杂质后的溶液送往离子交换器,用以除去水溶性的金属离子;

[0022] 经过上述处理后,由高含硫锅炉烟气脱硫得到高纯度、高 SO_2/NH_3 值的亚硫酸氢铵溶液。

[0023] 作为优选,所述的高含硫锅炉烟气是指烟气中 SO_2 浓度在 8000 ~ 50000mg/Nm³,优选 20000 ~ 30000mg/Nm³。

[0024] 作为优选,所述的高纯度、高 SO_2/NH_3 值的亚硫酸氢铵溶液指,溶液中总亚盐浓度在 300 ~ 700g/L,硫酸铵 / 亚硫酸盐 ≤ 8% 重量浓度单位, SO_2/NH_3 值 0.80 ~ 1.00,铁离子含量 ≤ 3ppm。

[0025] 作为优选,所述的步骤 a 中所述的干法除尘采用静电除尘器或布袋除尘器;湿法洗涤方法采用文丘里洗涤器洗涤、动力波洗涤器洗涤、空塔洗涤或填料塔洗涤。

[0026] 作为优选,所述的步骤 a 中的除雾器采用丝网除雾器、旋流板除雾器、折流板除雾器中的任意一种。

[0027] 作为优选,所述的精密过滤器采用微孔过滤器、膜过滤器、板框压滤机中的任意一种。

[0028] 作为优选,所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的离子交换树脂选用螯合型离子交换树脂。既能除去铁离子,而又不会与铵离子发生离子交换。

[0029] 作为优选,所述的高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,其特征在于:所述的螯合型离子交换树脂为氨基膦酸钠型离子交换树脂。

[0030] 作为优选,所述的脱硫塔的塔型为规整填料塔、散装填料塔、泡沫塔、筛板塔或喷淋塔;优选孔板波纹规整填料塔。

[0031] 对燃煤锅炉烟气在经过干法除尘后,再经过文丘里洗涤器或动力波洗涤器进行湿法洗涤除尘,洗涤后的气水混合物通过气液分离塔,经过气液分离后的烟气再经过除雾器除去夹带的液滴,使烟气得到比较有效的净化,为后面的脱硫吸收制备高纯度的亚硫酸氢铵打下了基础。

[0032] 针对脱硫吸收制备亚硫酸氢铵的特点,脱硫吸收分成三级,第一级确保吸收得到的亚硫酸氢铵高 NH_3/SO_2 值,又有一定的脱硫效率,第二级控制合理的 NH_3/SO_2 值,保证了脱硫效率,第三级采用软水或稀亚硫酸盐溶液进行水洗,尾气经过高效的丝网除雾器捕沫,解决了氨的逃逸,第三级向第二级、第二级向第一级的逆流串液,兼顾了亚硫酸盐的浓度、高 NH_3/SO_2 值和脱硫效率;脱硫塔采用脱硫吸收效率高、低液气比、低阻力的规整填料,在确保脱硫效率的前提下,有效的抑制了脱硫吸收过程中亚硫酸盐的氧化,降低了脱硫系统的阻力降;脱硫吸收得到的高 NH_3/SO_2 值的亚硫酸氢铵溶液经微孔过滤除去三价铁等高价的不溶性重金属离子,经螯合型离子交换树脂除去二价铁等水溶性的重金属离子,得到高纯度、高 SO_2/NH_3 值的亚硫酸氢铵溶液。该亚硫酸氢铵溶液可用于医药、农药等合成,特别适用于制备硫酸羟胺。

[0033] 本发明由于采用了以上技术方案,具有显著的技术效果:

[0034] 流程简单,投资成本低,脱硫效率高,对环境友好。

附图说明

[0035] 图 1 是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0036] 下面结合附图 1 与实施例对本发明作进一步详细描述:

[0037] 实施例 1

[0038] 高含硫锅炉烟气脱硫制备高纯度亚硫酸氢铵的方法,如图 1 所示,方法如下:

[0039] 高含硫的燃煤或燃油锅炉烟气经过静电除尘器或布袋除尘器等干法除尘后,由引风机经管线 1 送到文丘里或动力波等湿法洗涤器 2 除尘降温,洗涤器出来的气液混合物经管线 3 进入气液分离塔 4,下部的液体由洗涤器循环泵 5 经管线 6 送回洗涤器 2,外部自来水由管线 7 加入塔下部作为洗涤的补水,上部的烟气经双层折板除雾器 8 除去夹带的液滴

后经管线 11 送脱硫塔 100, 除雾器 8 冲洗水由管线 9 送入除雾器定期进行反冲。气液分离塔底部的洗涤液经沉降槽给料泵 12 经管线 13 送沉降槽 14 分离, 上部的清液经管线 15 返回气液分离塔作为洗涤液循环使用, 底部含有尘泥的酸水经管线 16 送污水处理。

[0040] 脱硫塔为三段组合式结构, 气液分离塔来的烟气进入脱硫塔下段, 与下段液体分布器 17 来的液体在脱硫塔下段填料 18 逆流接触, 进行脱硫吸收并制备亚硫酸氢铵溶液, 脱硫塔下段底部的吸收液经下段循环泵 19 抽出一部分经管线 20 送微孔过滤器 50, 其余大部分经过下段冷却器 21 用循环水 22 冷却后经管线 23 返回到下段填料上方的液体分布器 17, 中段循环槽 24 来的亚硫酸盐溶液经管线 25 和经管线 26 来的氨水, 进入下段循环泵 19 进口作为吸收补充液, 下段吸收控制液气比 3 ~ 6, SO_2/NH_3 为 0.88 ~ 0.95, 亚硫酸盐浓度为 300 ~ 700g/L。

[0041] 离开下段的烟气通过隔板 27 上的升气帽 28 进入中段, 与中段液体分布器 29 的液体在中段填料 30 逆流接触, 进行脱硫吸收并制备亚硫酸氢铵溶液, 中段隔板上的吸收液经环形溢流管 31 进入中段循环槽, 大部分经中段循环泵 32 送至中段冷却器 33 用循环水 34 冷却后经管线 35 返回到中段填料上方的液体分布器, 上段循环槽 36 来的亚硫酸盐溶液经管线 37 和经管线 38 来的氨水, 进入中段循环泵 32 进口作为吸收补充液, 中段吸收控制液气比 3 ~ 6, SO_2/NH_3 为 0.65 ~ 0.75, 亚硫酸盐浓度为 200 ~ 600g/L。

[0042] 离开中段的烟气通过隔板 39 上的升气帽 40 进入上段, 与上段液体分布器 41 来的液体在上段填料 42 逆流接触, 上段隔板上的吸收液经环形溢流管 43 进入上段循环槽, 大部分经中段循环泵 44 经管线 45 送回到上段填料上方的液体分布器 41, 该段为氨回收洗涤段, 补加的软水经管线 46 和来自离子交换置换水的浓度小于 50g/L 的稀亚硫酸盐溶液经管线 47 进入上段循环槽, 作为上段的洗涤吸收液, 上段吸收控制液气比 1 ~ 3, 亚硫酸盐浓度 < 50g/L, 经洗涤后的烟气再经丝网除沫器 48 除去雾滴后经管线 49 排入烟囱。

[0043] 下段脱硫塔来的亚硫酸氢铵溶液送陶瓷或 PE 或 316L 等材质的微孔过滤器 50, 除去溶液中微米级的金属氢氧化物沉淀及尘泥等杂质后的溶液由离子交换给料泵 51 经管线 52 送往离子交换器 54, 离子交换器 54 内装填有氨基膦酸钠型的离子交换树脂, 以除去水溶性的金属离子;

[0044] 该氨基膦酸钠型离子交换树脂不会与溶液中的 NH_4^+ 离子发生交换作用, 经过精制处理后的高 SO_2/NH_3 、高纯度的亚硫酸氢铵溶液经管线 55 送往成品槽, 可以作为医药、农药中间体, 特别是可以作为硫酸羟胺合成的原料, 离子交换再生前, 先进行置换, 软水经管线 56 进入离子交换器, 置换水进入上段循环槽。

[0045] 实施例 2

[0046] 高含硫燃煤锅炉烟气中的 SO_2 含量 25000 mg/Nm³、温度 170℃, 流量 80000Nm³/h, 烟气经四级静电除尘器后由引风机、增压风机送到文丘里洗涤器, 经洗涤循环泵送来的循环液 200m³/h 湿法洗涤, 液气比 2.5, 气水混合物进入气液分离塔, 温度降到 55℃, 烟气经两级带冲洗的折板式除沫器除去雾滴后进入一级脱硫塔下部, 气液分离塔釜液一部分 (200m³/h) 经洗涤循环泵送文丘里洗涤循环洗涤之用, 一部分 (100m³/h) 送斜板斜管沉降器分离, 沉降器上部的清液返回到气液分离塔循环使用, 底部含有尘泥的酸水以流量 3m³/h 连续的排到中和池处理。脱硫吸收采用三级串联塔, 每级之间采用带有升气帽的隔板分开, 离开气液分离塔的烟气进入脱硫塔下段的第一级的下部, 在填料处与填料上方的液体分布器喷淋下

来的一级吸收液逆流吸收,第一级装填有 4m 高的 125Y 孔板波纹填料,22% 氨水 $0.35\text{m}^3/\text{h}$ 和二级吸收来的吸收液 $3.2\text{m}^3/\text{h}$ 进入一级循环泵进口,第一级吸收得到的为高 SO_2/NH_3 的亚硫酸氢铵, SO_2/NH_3 为 0.90,总亚硫酸盐浓度为 $550\text{g}/\text{L}$,亚硫酸铵氧化生成的硫酸铵为 $35/\text{g}/\text{L}$,一级脱硫塔釜液经一级循环泵抽出,大部分 ($400\text{m}^3/\text{h}$) 作为循环液经一级冷却器冷却到温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 后返回到第一级吸收的液体分布器,其余 ($3.6\text{m}^3/\text{h}$) 作为出料送微孔过滤器,离开一级吸收填料的烟气通过一级填料上方的隔板的升气帽进入二级吸收;进入二级吸收的烟气在填料处与填料上方的液体分布器喷淋下来的二级吸收液逆流吸收,第二级装填有 4m 高的 125Y 孔板波纹填料,22% 氨水 $2.0\text{m}^3/\text{h}$ 和三级洗涤段来的洗涤液 $0.25\text{m}^3/\text{h}$ 进入二级循环泵进口,第二级吸收得到的为亚硫酸氢铵、亚硫酸铵的混合物,控制 SO_2/NH_3 为 0.75,总亚硫酸盐浓度为 $400\text{g}/\text{L}$,二级脱硫吸收液由隔板处经塔边的 8 根溢流管流出到二级循环槽,二级循环槽的亚硫酸盐溶液经二级循环泵抽出,大部分 ($400\text{m}^3/\text{h}$) 作为循环液经一级冷却器冷却到温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 后返回到第二级吸收的液体分布器,其余 ($3.2\text{m}^3/\text{h}$) 作为串联溢流到一级循环泵进口,离开二级吸收填料的烟气通过二级填料上方的隔板的升气帽进入三级洗涤段;进入三级洗涤段的烟气在填料处与填料上方的液体分布器喷淋下来的三级洗涤液逆流吸收和洗涤,第三级装填有 3m 高的 125Y 孔板波纹填料,软水 $0.15\text{m}^3/\text{h}$ 和后工序离子交换置换液来的 $0.1\text{m}^3/\text{h}$ 进入三级循环泵进口,第三级洗涤和吸收得到的为浓度很稀的亚硫酸盐溶液,总亚硫酸盐浓度 $< 50\text{g}/\text{L}$,二级洗涤液由隔板处经塔边的 8 根溢流管流出到三级循环槽,三级循环槽的稀亚硫酸盐溶液经三级循环泵抽出,大部分 ($200\text{m}^3/\text{h}$) 作为循环液经返回到第三级洗涤的液体分布器,其余 ($0.25\text{m}^3/\text{h}$) 作为串联溢流到二级循环泵进口,离开三级洗涤段填料的烟气再经一层 200mm 高的丝网除沫器后排到烟囱,尾气中 SO_2 浓度 $500\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 NH_3 浓度 $3\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。第一级脱硫塔来的亚硫酸氢铵溶液以 $3.5\text{m}^3/\text{h}$ 的速度连续进入微孔过滤器,过滤器过滤面积 40m^2 ,过滤器采用高分子聚乙烯粉末烧结的滤芯,过滤精度为 1 微米左右,以除去溶液中的金属氢氧化物沉淀及尘泥等杂质,过滤前的铁离子含量为 22ppm,过滤后为 8ppm;经过微孔过滤后的溶液再以 $3.5\text{m}^3/\text{h}$ 的速度连续进入离子交换器,采用氨基膦酸钠型螯合树脂,经过离子交换后的溶液中的铁离子含量由 8ppm 降到 2ppm,离子交换树脂再生时置换出的亚硫酸氢铵水溶液送三级循环槽作为脱硫烟气洗涤的补充液使用。经过微孔过滤、离子交换精制处理后得到的高纯度的亚硫酸氢铵溶液,溶液颜色清洗透明, SO_2/NH_3 为 0.90,亚硫酸盐浓度为 $550\text{g}/\text{L}$,铁离子含量 2ppm,可用于医药、农药中间体及硫酸羟胺的合成。

[0047] 实施例 3

[0048] 燃煤锅炉烟气中的 SO_2 含量 $15000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、流量 $240000\text{Nm}^3/\text{h}$,洗涤循环液流量 $600\text{m}^3/\text{h}$,液气比 2.5,气液分离塔釜液一部分 ($600\text{m}^3/\text{h}$) 经洗涤循环泵送文丘里洗涤循环洗涤之用,一部分 ($300\text{m}^3/\text{h}$) 送斜板斜管沉降器分离,底部含有尘泥的酸水以流量 $9\text{m}^3/\text{h}$ 送污水处理,第一级氨水 $0.60\text{m}^3/\text{h}$ 和二级吸收来的吸收液 $5.90\text{m}^3/\text{h}$,第一级吸收得到的为高 SO_2/NH_3 的亚硫酸氢铵溶液, SO_2/NH_3 为 0.92,总亚硫酸盐浓度为 $575\text{g}/\text{L}$,亚硫酸铵氧化生成的硫酸铵为 $42/\text{g}/\text{L}$,一级脱硫塔釜液经一级循环泵抽出,大部分 ($1200\text{m}^3/\text{h}$) 作为循环液,其余 ($6.2\text{m}^3/\text{h}$) 作为出料送微孔过滤器,第二级氨水 $3.8\text{m}^3/\text{h}$ 和三级洗涤段来的洗涤液 $0.44\text{m}^3/\text{h}$ 进入二级循环泵进口,第二级脱硫塔釜液经二级循环泵抽出,大部分作为循环液,其余 ($5.90\text{m}^3/\text{h}$) 作为串液溢流到一级循环泵进口,软水 $0.26\text{m}^3/\text{h}$ 和后工序离子交换置

换液来的 $0.17\text{m}^3/\text{h}$ 进入三级循环泵进口,三级循环槽大部分 ($300\text{m}^3/\text{h}$) 作为循环液返回到第三级洗涤的液体分布器,其余 ($0.44\text{m}^3/\text{h}$) 作为串液溢流到二级循环泵进口,尾气中 SO_2 浓度 $550\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 NH_3 浓度 $3\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。第一级脱硫塔来的亚硫酸氢铵溶液以 $6.2\text{m}^3/\text{h}$ 的速度连续进入微孔过滤器,过滤器过滤面积 80m^2 ,采用高分子聚乙烯粉末烧结的滤芯,过滤精度为 1微米 左右,以除去溶液中的金属氢氧化物沉淀及尘泥等杂质,过滤前的铁离子含量为 25ppm ,过滤后为 10ppm ,微孔过滤器一开一备,再生周期次/5天;经过微孔过滤后的溶液再以 $6.2\text{m}^3/\text{h}$ 的速度连续进入离子交换器,采用氨基膦酸钠型螯合树脂。经过微孔过滤、离子交换精制处理后得到高纯度的亚硫酸氢铵溶液,溶液颜色清澈透明, SO_2/NH_3 为 0.92 ,亚硫酸盐浓度为 $575\text{g}/\text{L}$,铁离子含量 2.6ppm ,可用于医药、农药中间体及硫酸羟胺的合成。其余条件同实施例二。

[0049] 比较例一

[0050] 燃煤锅炉烟气经过经过静电除尘器,但没有进行湿法洗涤的比较,其余条件同实施例二,其结果是,第一级脱硫吸收得到的亚硫酸氢铵溶液 SO_2/NH_3 为 0.90 ,总亚硫酸盐浓度 $510\text{g}/\text{L}$,硫酸铵浓度 $90\text{g}/\text{L}$ 铁离子含量 220ppm ,溶液带明显的红棕色,可以看出,由于烟气没有再经过湿法除尘,烟气中的金属离子升高,与实施例二相比,铁离子含量升高了 10 倍,由于金属离子含量高促进了亚硫酸盐的氧化,硫酸铵含量升高了 2 倍,造成总亚硫酸盐含量下降。经过微孔过滤器的亚硫酸氢铵溶液中的铁离子含量 46ppm ,离子交换后的亚硫酸氢铵溶液中的铁离子含量 18ppm ,即亚硫酸氢铵溶液由于在精制前的铁离子含量升高,大大加重了微孔过滤和离子交换的生产负荷和再生周期的压力,也相应的造成了微孔过滤和离子交换精制后的铁离子含量相应有所升高,造成无法在制备硫酸羟胺溶液中使用。

[0051] 比较例二

[0052] 第一级脱硫吸收后的铁离子含量 22ppm 的亚硫酸氢铵溶液没有经过微孔过滤,直接进行离子交换的比较,其余条件同实施例二,其结果是,离子交换后的亚硫酸氢铵溶液中的铁离子含量 16ppm ,即亚硫酸氢铵溶液由于在离子交换前的铁离子含量升高,也相应的造成了离子交换精制后的铁离子含量相应有所升高,氨基膦酸钠型离子交换树脂的吸附三价铁离子的能力不强,造成无法在制备硫酸羟胺溶液中使用。

[0053] 比较例三

[0054] 第一级脱硫吸收后铁离子含量 22ppm 的亚硫酸氢铵溶液经过微孔过滤后,没有经过离子交换的比较,其余条件同实施例二,其结果是,微孔过滤只能去除能形成沉淀的金属氧化物或氢氧化物,但无法除去在亚硫酸氢铵溶液中呈离子状态的水溶液铁离子,造成无法在制备硫酸羟胺溶液中使用。

[0055] 比较例四

[0056] 脱硫塔烟气采用空塔吸收,第一级和第二级设四层喷嘴,采用 $1\text{-SPJT}-316\text{L SS-120-470}$ 外螺纹螺旋喷嘴,喷嘴直径 19.1mm ,喷射角度 120° ,液气比 $15/1$,第三级设三层喷嘴,采用 $3/4\text{SPJT}-316\text{L SS-120-210}$ 外螺纹螺旋喷嘴,喷嘴直径 12.7mm ,喷射角度 120° ,液气比 $12/1$,其余的同实施例二,其结果是,第一级脱硫吸收得到的亚硫酸氢铵溶液 SO_2/NH_3 为 0.90 ,总亚硫酸盐浓度 $520\text{g}/\text{L}$,硫酸铵浓度 $77\text{g}/\text{L}$,铁离子含量 22ppm ,第三级出口到烟囱的烟气中的 SO_2 含量 $850\text{mg}/\text{Nm}^3$,可以看出,与实施例二相比,即使液气比大幅度上升,但脱硫效率没有提高却反而下降了,说明空塔的吸收效率不如规整填料塔,另外,亚硫

酸盐含量有所下降,而硫酸铵含量明显上升,这是由于液气比高造成大量的吸收液循环,使亚硫酸盐被氧化的数量增加所造成,液气比增加,还造成各级循环泵的功率大幅度增加,提高了脱硫的运行成本。

[0057] 总之,以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所作的均等变化与修饰,皆应属本发明专利的涵盖范围。

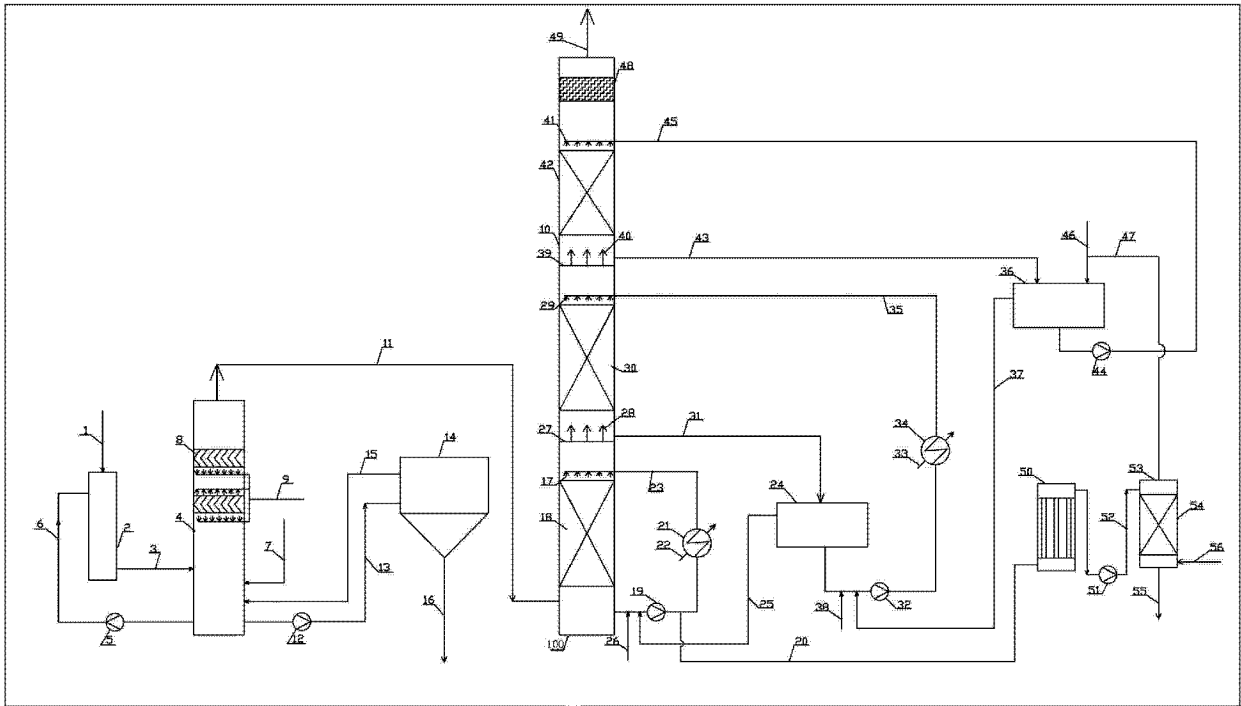


图 1