



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105457480 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201610035938. 6

(22) 申请日 2016. 01. 19

(71) 申请人 中国矿业大学

地址 221116 江苏省徐州市大学路 1 号中国
矿业大学南湖校区

(72) 发明人 田立江 李清慧 尹建树 王宇航
王艳芳 张甜甜

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 黄雪兰

(51) Int. Cl.

B01D 53/80(2006. 01)

B01D 53/64(2006. 01)

B01D 53/50(2006. 01)

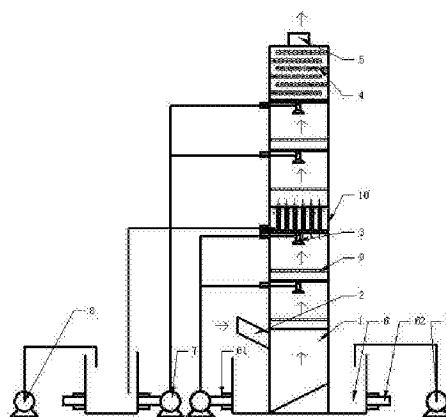
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置和方法,反应塔内部对应每个雾化喷嘴的下方设置筛板;反应塔内还设有穿孔板,该装置协同黑液对烟气进行脱硫除汞,为了提高脱硫除汞效率,可提前对黑液进行调质,并在黑液中加入氧化剂稀释。烟气在筛板处与液膜相接触形成鼓泡,液膜破碎,再次产生小液滴,增大气液接触机率;烟气经过气液导管时,进一步增大气液接触面积和接触机率;烟气与黑液接触时,硫和汞在气相主体中无阻力扩散,然后进入液膜;硫和汞被黑液吸收,由气态变成液态,并在液膜中分子扩散, Hgp 被溶液吸附,同时黑液中成分也由液相向气相扩散,并且可溶性复杂成分 S²⁻、X²⁻、OH⁻ 也转入气相,接触后,氧化分离。



1. 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,包括反应塔、烟气入口、雾化喷嘴、除雾器、浆液循环泵;所述反应塔的底部设置浆液槽,顶部设置除雾器和烟气出口,浆液槽设有出液口和废液排出口;所述反应塔的筒壁下部设置烟气入口,并位于烟气入口的上方依次设置多个浆液管口;每个浆液管口连接有输液管,输液管位于反应塔内部的一端连接雾化喷嘴,另一端连接浆液循环泵,浆液循环泵与浆液槽的出液口连接;其特征在于:所述反应塔内部对应每个雾化喷嘴的下方设置筛板;反应塔内还设有将反应塔分成至少两级脱硫除汞腔的穿孔板。

2. 根据权利要求1所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,其特征在于,所述穿孔板上均布直径为15~25mm的气液导管,气液导管的高度为150~250mm;穿孔板与反应塔内壁之间形成浆液暂存槽,承接其上方筛板流下的黑液,所述浆液暂存槽由输液管连接至浆液槽。

3. 根据权利要求2所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,其特征在于,所述穿孔板设置成上下平行的两块板体,上部板上均布进液孔和导管孔,进液孔连通浆液暂存槽,导管孔连通气液导管。

4. 根据权利要求1或2所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,其特征在于,所述浆液槽包括一个主浆液槽和至少一个辅浆液槽;所述反应塔内最下部为一级脱硫除汞腔,向上依次设置二到多级脱硫除汞腔,一级脱硫除汞腔的雾化喷嘴通过浆液循环泵连接主浆液槽;二到多级脱硫除汞腔的雾化喷嘴通过浆液循环泵连接辅浆液槽;所述浆液槽设有新鲜浆液补充泵,新鲜浆液补充泵的出液口设置通向浆液槽的输液管;所述烟气出口处设置引风机,使反应塔内形成负压,使烟气沿反应塔流向烟气出口处。

5. 根据权利要求1所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,其特征在于,所述脱硫除汞装置设有控制系统,所述控制系统包括用于检测浆液槽中黑液PH值的PH值检测器,用于测量浆液槽中黑液量的液位计,以及安装在浆液循环泵、新鲜浆液补充泵上的开关,安装在浆液槽废液排出口上的阀门,设置在烟气入口处的阀门,设置在各级脱硫除汞腔内的气体检测器,以及单片机,所述PH值检测器、开关、液位计、阀门和气体检测器分别与单片机连接。

6. 根据权利要求1~5任意一项权利要求所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,其特征在于,具体步骤为:

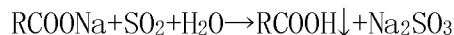
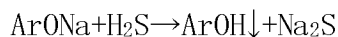
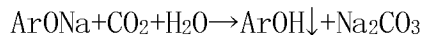
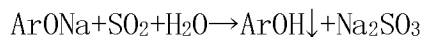
步骤1)启动浆液循环泵,黑液经输液管进入反应塔,经雾化喷嘴变成无数小液滴,喷洒在筛板上形成液膜;

步骤2)打开引风机,烟气在负压的作用下进入反应塔内,并沿反应塔向上流动,气体在筛板处与步骤1中形成的液膜相接触形成鼓泡,液膜破碎,再次产生小液滴,增大气液接触机率;烟气经过气液导管时,进一步增大气液接触面积和接触机率;

步骤3)烟气与黑液接触时, SO_2 和 Hg_2^+ 、 Hg^0 在气相主体中无阻力扩散,然后进入液膜; SO_2 和 Hg_2^+ 、 Hg^0 被黑液吸收,由气态变成液态,并在液膜中分子扩散, Hg^0 被溶液吸附:



同时黑液中成分也由液相向气相扩散,并且可溶性复杂成分 S^{2-} 、 X^{2-} 、 OH^- 也转入气相,接触后,氧化分离;



步骤4)烟气和黑液经过多重筛板和气液导管进行气液逆流接触,以及除雾器的处理,最后洁净烟气由反应塔上方的烟气出口排出;黑液由浆液槽的废液排出口排出;

步骤5)新鲜浆液补充泵向浆液槽中补充新鲜浆液,使浆液槽中黑液的PH值维持在11~12。

7.根据权利要求6所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,其特征在于,在黑液中加入氧化剂高锰酸钾,高锰酸钾浓度为 $C(\text{KMnO}_4) = 1.5\text{mmol/L}$;在添加氧化剂高锰酸钾的基础上对黑液进行稀释,入口烟气中 SO_2 浓度在 $2000 \sim 3000\text{mg/m}^3$ 之间,黑液的稀释倍数为4倍;入口烟气中 SO_2 浓度在 $4000 \sim 6000\text{mg/m}^3$ 之间,黑液的稀释倍数为2倍。

8.根据权利要求6所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,其特征在于,在脱硫除汞前对黑液进行调质,使黑液中各组份的浓度(W/W)为: $\text{NaOH} 2\%$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 1\%$, $\text{NaBr} 0.4\%$,木质素磺酸钠 6% ,葡萄糖酸钠 0.6% ,二甲基砷 1.5% , $\text{SiO}_2 0.5\%$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 2\%$, $\text{NaCl} 2\%$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 2\%$,蔗糖 0.6% ,十八烯酸 0.2% ,用 NaBr 模拟黑液中的溴化物,用 NaCl 模拟黑液中的氯化物,用 Na_2SO_4 模拟黑液中的硫酸盐类物质,用 Na_2CO_3 模拟黑液中的碳酸盐类物质,用 Na_2S 模拟除汞黑液中的硫化物,用木质素磺酸钠来模拟制浆黑液中木质素化合物。

9.根据权利要求6所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,浆液槽中黑液循环时间为:

- 1)单独处理 SO_2 烟气的循环时间为 $3\text{h} \sim 3\text{h}20\text{min}$;
- 2)同时处理 SO_2 和 Hg 烟气的循环时间为 3h 。

10.根据权利要求6所述的一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,其特征在于,对烟气中 SO_2 和 Hg 脱除产生影响的因素为循环L/G、空塔气速以及进口烟气中 SO_2 和 Hg 浓度;其中,循环L/G为主要因素,空塔气速以及进口烟气中 SO_2 和 Hg 浓度为次要因素,上述因素的具体参数为:

- 1)单独处理 SO_2 烟气:当入口 SO_2 浓度为 $800 \sim 6000\text{mg/m}^3$ 时,循环L/G为 14L/m^3 ,空塔气速为 0.3m/s ;
- 2)黑液同时脱硫除汞:当入口 SO_2 浓度在 $2000 \sim 3000\text{mg/m}^3$ 之间,入口 Hg 浓度在 $50\mu\text{g/m}^3$ 左右时,循环L/G为 13L/m^3 ,空塔气速为 0.3m/s ;当入口 SO_2 浓度在 $4000 \sim 6000\text{mg/m}^3$ 之间,入口 Hg 浓度在 $50\mu\text{g/m}^3$ 左右时,循环L/G为 14L/m^3 ,空塔气速为 0.3m/s 。

一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱硫除汞技术,尤其是涉及一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置和方法,属于环境保护技术领域。

背景技术

[0002] SO_2 和Hg是当今人类面临危害较大的大气污染,其主要来源于人类活动的排放。人类活动排放源中,燃煤排放是主要来源之一。煤中含有多种有害微量元素,煤炭燃烧的过程中除了产生 SO_2 和 NO_x ,目前最受关注的是汞污染。

[0003] 我国以煤炭为主的能源结构,决定了我国的煤炭产量和消费量一直处于世界首位。每年火电燃煤消耗大量燃煤,产生大量酸性气体,直接引起酸雨,严重影响环境。

[0004] 汞是一种有毒有害的污染物。联合国环境规划署(UNEP)在2005年对全球Hg的排放量进行了研究,认为燃煤电站是最大的人为汞污染源。2013年联合国政府谈判通过了一项关于汞的国际公约,国际社会对汞污染的关注提高到一个新高度。汞排放总量主要取决于汞的形态,在燃煤烟气中元素态Hg占气态Hg总量的52%~83%,二价Hg仅占17%~48%,还有非常少量的颗粒汞。元素态Hg难溶于水,在大气中的平均停留时间长达半年至2年,可以在大气中长距离输运并且在环境积累而形成全球性的Hg污染。

[0005] 我国造纸工艺为麦草制浆,应用最广泛的是化学浆法,其产量占总制浆产量的70%以上,主要是碱法。但是化学制浆过程会产生大量对环境有害的黑液。产生的黑液成分复杂,其中包括 NaOH 、硫化物、碳酸盐以及其他钠盐等无机物,碱木素、多缩戊糖、糖尾酸类糖氧化物、碳水化合物的碱性降解产物、有机钠盐等有机物,还有相当一部分目前还分析不出来的物质(约5%)。

[0006] 目前烟气脱硫一般分为湿法烟气脱硫、半干法烟气脱硫和干法烟气脱硫技术,应用最广泛的是石灰石-石膏烟气脱硫法。虽然目前烟气脱硫技术已经非常成熟,但是在我国大部分中小型燃煤锅炉运用中还存在着问题:脱硫浆液的成分单一;脱硫运行成本高,影响企业的发展;采用石灰石浆液脱硫易造成结垢堵塞和腐蚀。

[0007] 目前国内外对烟气Hg排放的控制主要有三个途径,即活性炭吸附法、添加卤素或卤化物氧化法和利用现有烟气净化装置除Hg。活性炭吸附法存在的问题是活性炭的利用率较低,无法实现再生循环利用,吸附Hg后的活性炭随飞灰一起进入灰斗,含Hg飞灰的资源化利用受到严重制约。添加卤素或卤化物氧化法在美国的运用较我国广泛,其原理是通过增加煤中氯或溴含量以提高烟气中Hg⁰转化为水溶性Hg²⁺的效率。我国煤中的氯含量较小,采用此方法脱Hg有明显的局限性。另外,KBr虽然用量较小,但价格比KCl高,且KBr带来的腐蚀及废水处理难度和费用会明显增加,进一步制约了此方法的深入研究和推广应用。研究表明燃煤电站现存的污染物控制装置对Hg脱除有一定的作用,但效率不高。现有燃煤电厂湿法脱硫装置仅能去除烟气中的Hg²⁺,而对单质Hg几乎没有去除能力。

[0008] 黑液成分复杂,处理难度大,污染重,对黑液的处理和资源化是研究热点,由于黑液中的含碱量高还有较多的木质素,所以比较普遍的资源化方法是碱回收法和酸析法,分

别回收蒸煮用碱和木质素。但是由于经济和技术方面的原因,很多中小企业难以达到要求,即使达到要求,也存在一些资源和人力利用方面的问题,若其管理不合格,对黑液进行不规范的排放,必定造成难以挽回的损失。目前新型的黑液资源化利用方式则是采用单阳膜电渗析法进行碱回收,而对于黑液的综合资源化利用可以采用双模电渗析法,可同时回收碱和木质素,以及采用超滤微滤等膜处理的方式,但是这些都处于试验室阶段,能耗较大成本较高。

[0009] 黑液对烟气脱硫的前人研究也不乏,他们主要针对的是燃煤酸性烟气对黑液以及其他工业废水的中和处理,焦点更多的事放在了黑液的成分变化上面,对于烟气中污染气体的去除率并没有准确的数据,特别是没有结合脱硫塔来优化模拟处理烟气的工作参数。

[0010] 本技术为制浆黑液治理寻找一条环境效益和经济效益双赢之路,也为燃煤锅炉烟气高效脱硫除Hg提供新的思路。因此本领域深入研究开发麦草制浆黑液同时脱硫除汞这种技术非常有必要。为此,对“麦草制浆黑液协同控制燃煤烟气SO₂和Hg机理研究”,国家特批了国家自然科学基金,基金批准号为“No.51208502”。

发明内容

[0011] 本发明旨在提供一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置和方法,即在传统典型湿法脱硫设备和技术方法基础上,利用现有湿法脱硫设备和技术方法,以麦草制浆黑液作为吸收剂,实现同时脱硫除汞。

[0012] 本发明目的通过以下方案进行实现:一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,包括反应塔、烟气入口、雾化喷嘴、除雾器、浆液循环泵;所述反应塔的底部设置浆液槽,顶部设置除雾器和烟气出口,浆液槽设有出液口和废液排出口;所述反应塔的筒壁下部设置烟气入口,并位于烟气入口的上方依次设置多个浆液管口;每个浆液管口连接有输液管,输液管位于反应塔内部的一端连接雾化喷嘴,另一端连接浆液循环泵,浆液循环泵与浆液槽的出液口连接;其特征在于:所述反应塔内部对应每个雾化喷嘴的下方设置筛板;反应塔内还设有将反应塔分成至少两级脱硫除汞腔的穿孔板。

[0013] 所述穿孔板上均布直径为15~25mm的气液导管,气液导管的高度为150~250mm。穿孔板与反应塔内壁之间形成浆液暂存槽,承接其上方筛板流下的黑液,所述浆液暂存槽由输液管连接至浆液槽。

[0014] 所述穿孔板还可设置成上下平行的两块板体,上部板上均布进液孔和导管孔,进液孔连通浆液暂存槽,导管孔连通气液导管。

[0015] 所述浆液槽包括一个主浆液槽和至少一个辅浆液槽。

[0016] 所述浆液槽设有新鲜浆液补充泵,新鲜浆液补充泵的出液口设置通向浆液槽的输液管。

[0017] 所述反应塔内最下部为一级脱硫除汞腔,向上依次设置二到多级脱硫除汞腔,一级脱硫除汞腔的雾化喷嘴通过浆液循环泵连接主浆液槽;二到多级脱硫除汞腔的雾化喷嘴通过浆液循环泵连接辅浆液槽。

[0018] 所述烟气出口处设置引风机,使反应塔内形成负压,使烟气沿反应塔流向烟气出口处。

[0019] 所述脱硫除汞装置设有控制系统,所述控制系统包括用于检测浆液槽中黑液PH值

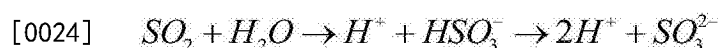
的PH值检测器,用于测量浆液槽中黑液量的液位计,以及安装在浆液循环泵、新鲜浆液补充泵上的开关,安装在浆液槽废液排出口上的阀门,设置在烟气入口处的阀门,设置在各级脱硫除汞腔内的气体检测器,以及单片机,所述PH值检测器、开关、液位计、阀门和气体检测器分别与单片机连接;当PH检测器检测到浆液槽中黑液的PH值小于单片机设定的下限值时,单片机控制废液排出口的阀门打开,将黑液排出,液位计将所测得的液位信息传给单片机;当液位达到单片机设定的下限时,废液排出口的阀门关闭,新鲜浆液补充泵的开关打开,向浆液槽中补入新鲜浆液,直到其PH值达到单片机设定的上限,新鲜浆液补充泵关闭;此时,一级脱硫除汞腔的浆液循环泵和烟气入口的阀门打开,黑液和烟气进入反应筒,气液逆流反应实现脱硫除汞;气体检测器即时检测一级脱硫除汞腔内的烟气信息,并传给单片机,如果烟气中硫和汞的含量高于单片机中设置的上限值,二级脱硫除汞腔的浆液循环泵的开关打开,进行二次脱硫除汞,依次类推直到烟气中硫和汞的含量小于单片机设定的下限,达到排放标准,最终排出反应筒;辅助浆液槽中的液位计和黑液PH值的检测器即时监测其液位及黑液的PH值信息,实现对辅助浆液槽中浆液的补充,使其保持合适的PH值。

[0020] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,具体步骤为:

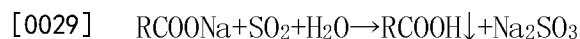
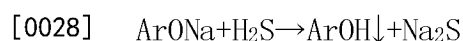
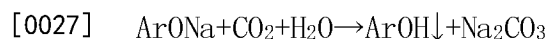
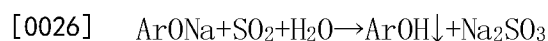
[0021] 步骤1)启动浆液循环泵,黑液经输液管进入反应塔,经雾化喷嘴变成无数小液滴,喷洒在筛板上形成液膜;

[0022] 步骤2)打开引风机,烟气在负压的作用下进入反应塔内,并沿反应塔向上流动,气体在筛板处与步骤1中形成的液膜相接触形成鼓泡,液膜破碎,再次产生小液滴,增大气液接触机率;烟气经过气液导管时,进一步增大气液接触面积和接触机率;

[0023] 步骤3)烟气与黑液接触时, SO_2 和 Hg_2^+ 、 Hg^0 在气相主体中无阻力扩散,然后进入液膜; SO_2 和 Hg_2^+ 、 Hg^0 被黑液吸收,由气态变成液态,并在液膜中分子扩散, Hg^0 被溶液吸附:



[0025] 同时黑液中成分也由液相向气相扩散,并且可溶性复杂成分 S^{2-} 、 X^{2-} 、 OH^- 也转入气相,接触后,氧化分离;



[0030] 步骤4)烟气和黑液经过多重筛板和气液导管进行气液逆流接触,以及除雾器的处理,最后洁净烟气由反应塔上方的烟气出口排出;黑液由浆液槽的废液排出口排出;

[0031] 步骤5)新鲜浆液补充泵向浆液槽中补充新鲜浆液,使浆液槽中黑液的PH值维持在11~12。

[0032] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,在黑液中加入氧化剂高锰酸钾,高锰酸钾浓度为 $C(\text{KMnO}_4) = 1.5 \text{ mmol/L}$ 。由于单纯的黑液除汞率不能达到高汞浓度烟气排放标准的要求,所以添加氧化剂,进行氧化去除。

[0033] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,在添加氧化剂高锰酸钾的基础上对黑液进行稀释,入口烟气中 SO_2 浓度在2000~3000mg/m³之间,黑液的稀释倍数为4倍;入口烟气中 SO_2 浓度在4000~6000mg/m³之间,黑液的稀释倍数为2倍。由于生产中产生的黑液各成分

浓度较高,直接利用不能完全发挥黑液的作用,为了在工业上更有效地利用黑液,需将其稀释后再处理烟气。通过实验发现随着黑液稀释倍数的增加,pH值下降较缓慢,脱硫效率和除汞效率都呈现快速下降的趋势。按照上述稀释倍数稀释黑液,可达到最佳的经济性和脱硫除汞目的。

[0034] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,在脱硫除汞前对黑液进行调质,使黑液中各组份的浓度(W/W)为:NaOH2%,Na₂SO₃0.1%,NaBr0.4%,木质素磺酸钠6%,葡萄糖酸钠0.6%,二甲基砷1.5%,SiO₂0.5%,Na₂CO₃2%,NaCl2%,Na₂SO₄2%,蔗糖0.6%,十八烯酸0.2%。

[0035] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,在脱硫除汞前对黑液进行调质,使黑液的PH值为11~12。

[0036] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,在脱硫除汞前对黑液进行调质,用NaBr模拟黑液中的溴化物,用NaCl模拟黑液中的氯化物,用Na₂SO₄模拟黑液中的硫酸盐类物质,用Na₂CO₃模拟黑液中的碳酸盐类物质,用Na₂S模拟除汞黑液中的硫化物,用木质素磺酸钠来模拟制浆黑液中木质素化合物。

[0037] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,浆液槽中黑液循环时间为:

[0038] 1)单独处理SO₂烟气的循环时间为3h~3h20min;

[0039] 2)同时处理SO₂和Hg烟气的循环时间为3h。

[0040] 通过大量实验证明,采取上述循环时间,能合理利用黑液,并且烟气中SO₂、Hg浓度能够达到排放标准。

[0041] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,对烟气中SO₂和Hg脱除产生影响的因素为循环L/G、空塔气速以及进口烟气中SO₂和Hg浓度;其中,循环L/G为主要因素,空塔气速以及进口烟气中SO₂和Hg浓度为次要因素,上述因素的具体参数为:

[0042] 1)单独处理SO₂烟气:当入口SO₂浓度为800~6000mg/m³时,循环L/G为14L/m³,空塔气速为0.3m/s;

[0043] 2)黑液同时脱硫除汞:当入口SO₂浓度在2000~3000mg/m³之间,入口Hg浓度在50μg/m³左右时,循环L/G为13L/m³,空塔气速为0.3m/s;当入口SO₂浓度在4000~6000mg/m³之间,入口Hg浓度在50μg/m³左右时,循环L/G为14L/m³,空塔气速为0.3m/s。

[0044] 以上参数的获取是通过大量实验证明并分析得出的,具有良有好的经济性和最佳的脱硫除汞效果。

[0045] 本发明中黑液脱硫除汞的机理:

[0046] (1)黑液的pH高,一般大于10.5,符合碱液吸收燃煤烟气的脱硫要求;

[0047] (2)黑液中无机盐、有机酸盐可以提高黑液缓冲能力,稳定黑液对SO₂吸收,抑制反应产物结垢;

[0048] (3)黑液硫化物,满足黑液对燃煤烟气中二价汞的吸收;

[0049] (4)黑液中木质素和脂肪酸,发生酸析反应,与烟气中的SO₂、CO₂等酸性组分发生亲电子性取代反应,生产疏水性的棕黄色木质素;

[0050] (5)黑液中的卤化物(氯化物)和有机酸盐等,可促进Hg⁰转化为Hg²⁺;

[0051] (6)KMnO₄可以在碱性条件下生成羟基自由基OH参与Hg⁰的氧化过程中,极大的增强了这一氧化过程。

[0052] 本发明中黑液的降解变化:

[0053] PH:本发明发现无论是单纯处理SO₂还是协同控制SO₂和Hg,随着造纸黑液循环时间的延长,黑液的pH值下降迅速,且趋势平均;同时能够发现Hg对黑液pH值的影响很小,主要是烟气SO₂的作用。黑液处理烟气3h时,ph从11.5下降到8.5。

[0054] COD:本发明随着造纸黑液循环时间的延长,黑液的COD_{cr}值下降迅速,且烟气中含有Hg时不利于COD_{cr}的去除。黑液处理烟气3h时,COD去除率约40%。

[0055] 本发明的有益效果是:

[0056] 首先从结构上来讲,本发明中设置了多级脱硫除汞腔,可以根据实际情况对烟气进行多级脱硫除汞,实现烟气达标排放;

[0057] 每一组脱硫除汞腔配设有独立的浆液槽、雾化喷嘴、筛板、浆液循环泵以及新鲜浆液补充泵,可以分别调节PH,并且实现模块化,在实际应用中可以根据实际情况进行增减,维护检修方便,提高其可控性;

[0058] 筛板的设置使黑液形成液膜,使气液充分接触,提高脱硫除汞效率;

[0059] 穿孔板的设置,使烟气与黑液在加长的气液导管中逆流接触,进一步增加了烟气与黑液的接触几率和接触面积,增强脱硫除汞效果;

[0060] 从实现方法上来讲,本发明与常规工艺相比:目前燃煤电厂烟气脱硫的主流工艺是湿法烟气脱硫技术,脱硫剂多为石灰石或石灰,运行参数的控制较为复杂,容易出现结垢、腐蚀,成本较高。燃煤电厂目前的汞去除技术是利用现有湿法FGD装置进行脱汞性能的扩展,但由于零价汞难以溶解于现有的脱硫浆液中,因而很难被现有湿法吸收系统脱除。本发明利用制浆黑液协同控制燃煤烟气中的SO₂和Hg,不仅可节约脱硫除Hg的运行费用,也可降低黑液的污染水平,减轻后续污水处理设施的压力,降低污水处理运行费用,达到以废治废的目的,实现经济效益和环境效益的统一。同时,可利用传统湿法脱硫设备和工艺,仅将传统的脱硫吸收液更换为制浆黑液,在现有脱硫设备基础上无需额外动力设备,通过工艺运行参数的调整和强化Hg⁰转化的添加剂的介入,即可实现同时实现脱硫除汞。

附图说明

[0061] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步说明。

[0062] 附图1是一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置的结构示意图。

[0063] 附图2是穿孔板的俯视图。

[0064] 附图3是图2的A-A剖视图。

[0065] 图中,1.反应塔,2.烟气入口,3.雾化喷嘴,4.除雾器,5.烟气出口,6.浆液槽,61.出液口,62.废液排出口,7.浆液循环泵,8.新鲜浆液补充泵,9.筛板,10.穿孔板。

具体实施方式

[0066] 在附图中,一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的装置,包括反应塔1、烟气入口2、雾化喷嘴3、除雾器4、浆液循环泵7;所述反应塔1的底部设置浆液槽6,顶部设置除雾器4和烟气出口5,浆液槽6设有出液口61和废液排出口62;所述反应塔1的筒壁下部设置烟气入口2,并位于烟气入口2的上方依次设置多个浆液管口;每个浆液管口连接有输液管,输液管位于反应塔1内部的一端连接雾化喷嘴3,另一端连接浆液循环泵7,浆液循环泵7与浆液槽6的出

液口61连接;所述反应塔1内部对应每个雾化喷嘴3的下方设置筛板9;反应塔1内还设有将反应塔1分成至少两级脱硫除汞腔的穿孔板10。

[0067] 所述穿孔板10上均布直径为20mm的气液导管,气液导管的高度为200mm。穿孔板10与反应塔1内壁之间形成浆液暂存槽,承接其上方筛板9流下的黑液,所述浆液暂存槽由输液管连接至浆液槽6。

[0068] 所述穿孔板10还可设置成上下平行的两块板体,上部板上均布进液孔和导管孔,进液孔连通浆液暂存槽,导管孔连通气液导管。

[0069] 所述浆液槽6包括一个主浆液槽和至少一个辅浆液槽。

[0070] 所述浆液槽6设有新鲜浆液补充泵8,新鲜浆液补充泵8的出液口设置通向浆液槽6的输液管。

[0071] 所述反应塔1内最下部为一级脱硫除汞腔,向上依次设置二到多级脱硫除汞腔,一级脱硫除汞腔的雾化喷嘴3通过浆液循环泵7连接主浆液槽;二到多级脱硫除汞腔的雾化喷嘴3通过浆液循环泵7连接辅浆液槽。

[0072] 所述烟气出口5处设置引风机,使反应塔1内形成负压,使烟气沿反应塔1流向烟气出口5处。

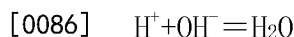
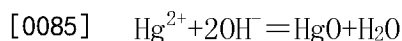
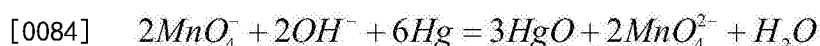
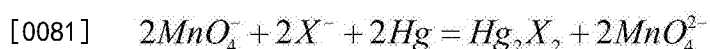
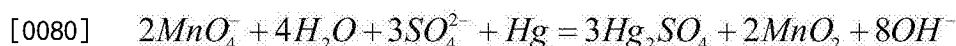
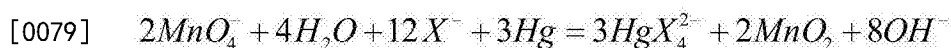
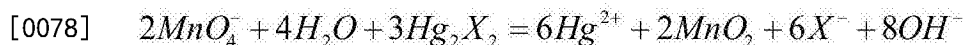
[0073] 所述脱硫除汞装置设有控制系统,所述控制系统包括用于检测浆液槽6中黑液PH值的PH值检测器,用于测量浆液槽6中黑液量的液位计,以及安装在浆液循环泵7、新鲜浆液补充泵8上的开关,安装在浆液槽6废液排出口62上的阀门,设置在烟气入口2处的阀门,设置在各级脱硫除汞腔内的气体检测器,以及单片机,所述PH值检测器、开关、液位计、阀门和气体检测器分别与单片机连接;当PH检测器检测到浆液槽6中黑液的PH值小于单片机设定的下限值时,单片机控制废液排出口62的阀门打开,将黑液排出,液位计将所测得的液位信息传给单片机;当液位达到单片机设定的下限时,废液排出口62的阀门关闭,新鲜浆液补充泵8的开关打开,向浆液槽6中补入新鲜浆液,直到其PH值达到单片机设定的上限,新鲜浆液补充泵8关闭;此时,一级脱硫除汞腔的浆液循环泵7和烟气入口2的阀门打开,黑液和烟气进入反应筒1,气液逆流反应实现脱硫除汞;气体检测器即时检测一级脱硫除汞腔内的烟气信息,并传给单片机,如果烟气中硫和汞的含量高于单片机中设置的上限值,二级脱硫除汞腔的浆液循环泵7的开关打开,进行二次脱硫除汞,依次类推直到烟气中硫和汞的含量小于单片机设定的下限,达到排放标准,最终排出反应筒1;辅助浆液槽中的液位计和黑液PH值的检测器即时监测其液位及黑液的PH值信息,实现对辅助浆液槽中浆液的补充,使其保持合适的PH值。

[0074] 一种麦草制浆黑液同时脱硫除汞的方法,具体步骤为:

[0075] 一)由于实际生产中,麦草制浆黑液的成分含量并非理想化状态(如表1所示),不能够完全满足烟气脱硫除汞的要求,需要对其进行调质。用NaBr模拟黑液中的溴化物,用NaCl模拟黑液中的氯化物,用Na₂SO₄模拟黑液中的硫酸盐类物质,用Na₂CO₃模拟黑液中的碳酸盐类物质,用Na₂S模拟除汞黑液中的硫化物,用木质素磺酸钠来模拟制浆黑液中木质素化合物,使黑液中各组份的浓度达到表2中所示标准;

[0076] 二)在黑液中加入浓度为C(KMnO₄)=1.5mmol/L氧化剂高锰酸钾,并将黑液进行2~4倍的稀释;黑液中加入高锰酸钾后可发生的反应有:

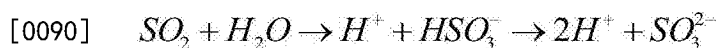
[0077]
$$2MnO_4^- + 4H_2O + 6X^- + 6Hg = 3Hg_2X_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$



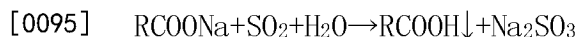
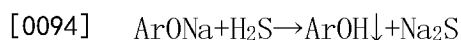
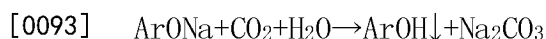
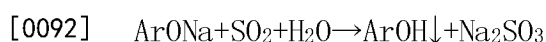
[0087] 三)启动浆液循环泵7,黑液经输液管进入反应塔1的一级脱硫除汞腔,经雾化喷嘴3变成无数小液滴,喷洒在筛板9上形成液膜;

[0088] 四)打开引风机,烟气在负压的作用下进入反应塔1内,并沿反应塔1向上流动,若单独处理SO₂烟气:当入口SO₂浓度为2000~3000mg/m³、800~1500mg/m³或4000~6000mg/m³时,循环L/G为14L/m³,空塔气速为0.3m/s;

[0089] 若同时脱硫除汞:当入口SO₂浓度在2000~3000mg/m³之间,入口Hg浓度在50μg/m³左右时,循环L/G为13L/m³,空塔气速为0.3m/s;当入口SO₂浓度在4000~6000mg/m³之间,入口Hg浓度在50μg/m³左右时,循环L/G为14L/m³,空塔气速为0.3m/s。气体在筛板9处与液膜相接触形成鼓泡,液膜破碎,再次产生小液滴,增大气液接触机率;烟气与黑液接触时,SO₂和Hg₂⁺、Hg_p、Hg₀在气相主体中无阻力扩散,然后进入液膜;SO₂和Hg₂⁺、Hg₀被黑液吸收,由气态变成液态,并在液膜中分子扩散,Hg_p被溶液吸附:



[0091] 同时黑液中成分也由液相向气相扩散,并且可溶性复杂成分S₂⁻、X₂⁻、OH⁻也转入气相,接触后,氧化分离;



[0096] 五)在上述三、四过程中,气体检测器随时监测烟气中硫和汞的含量,如果经过一级脱硫除汞腔的处理,烟气达不到排放标准,二级脱硫除汞腔的雾化喷嘴3打开,烟气经过气液导管进入二级级脱硫除汞腔,再次与筛板9上形成的液膜接触发生反应,进行二次脱硫除汞,由于筛板9上滴落的黑液会有部分进入气液导管,烟气和黑液在气液导管中逆流接触,进一步增大气液接触面积,延长气液接触时间,提高脱硫除汞效果;

[0097] 六)为了达到排放标准,烟气可经过多级脱硫除汞,烟气和黑液经过多重筛板9和气液导管进行气液逆流接触,以及除雾器4的处理,最后洁净烟气由上方的烟气出口5排出;黑液由浆液槽6的废液排出口62排出;

[0098] 七)在上述生产过程中,浆液槽6中的黑液是循环使用的,单独处理SO₂烟气时循环

时间为3h~3h20min;同时处理SO₂和Hg烟气的循环时间为3h;

[0099] 八)新鲜浆液补充泵7向浆液槽6中补充新鲜浆液,使浆液槽6中黑液的PH值维持在10~12。

[0100] 本发明通过前期测定,确定了实际中麦草制浆黑液的成分含量范围如表1所示:

[0101] 表1生产中黑液中的各成分实际浓度

[0102]

成分	浓度%	成分	浓度%
NaOH	1~4	SiO ₂	0.5

[0103]

Na ₂ S	0.1~0.6	Na ₂ CO ₃	0.5~2
NaBr	0.1~0.4	NaCl	0.5~2.5
木质素磺酸钠	1~8	Na ₂ SO ₄	0.5~3.5
葡萄糖酸钠	0.1~0.7	蔗糖	0.1~0.8
二甲基砒 DMSO	0.3~1.8	十八烯酸	0.2

[0104] 接着,本发明发现黑液的成分及含量对汞去除效率有极大影响,因此通过大量的实验得出结论,并结合实际黑液中各成分的含量与经济性,最终确定了最佳的麦草制浆黑液的成分含量见表2,黑液PH在12左右。实际的黑液各成分含量均按下表进行调质。

[0105] 表2优化后黑液中的各成分浓度

[0106]

成分	浓度%	成分	浓度%
NaOH	2	SiO ₂	0.5
Na ₂ S	0.1	Na ₂ CO ₃	2
NaBr	0.4	NaCl	2
木质素磺酸钠	6	Na ₂ SO ₄	2
葡萄糖酸钠	0.6	蔗糖	0.6
二甲基砒	1.5	十八烯酸	0.2

[0107] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0108] 实施例一

[0109] 分别利用本发明和已授权实用新型专利中记载的麦草制浆黑液协同脱硫除汞装置(授权号为:204220023U)在同等条件下进行脱硫除汞实验,并对实验结果进行比较。

[0110] 选用某造纸厂的黑液,经检测成分为:溴化物0.5%,氯化物3%,硫酸盐类物质2%,碳酸盐类物质3%,硫化物0.5%,木质素化合物8%,NaOH浓度为2%、蔗糖0.6%、二甲基砒2%、葡萄糖酸钠1.0%;

[0111] 烟气来源于某火电厂,此烟气SO₂浓度=2700mg/m³;汞浓度=48ug/m³;

[0112] 根据SO₂和Hg的浓度进行调配工作参数:循环L/G=13L/m³;黑液体积=38L;浆液温度=12℃;气温=13℃;空塔气速为0.3m/s。

[0113] 最终实验结果显示:利用本发明脱硫效率=96.3%,除汞效率=56.23%,能达标排放。

[0114] 利用麦草制浆黑液协同脱硫除汞装置的脱硫效率=93%,除汞效率=51.2%,不能达标排放。

[0115] 由此可见本明的麦草制浆黑液同时脱硫除汞装置的效果更好。

[0116] 实施例二

[0117] 黑液为实施例一中所述的某造纸厂的黑液,烟气来源于实施例一中所述的某热电厂。结合图表1和2可以看出,生产中的黑液成分与优化后的黑液成分含量有差异,需进行调节。用NaBr模拟黑液中的溴化物,用NaCl模拟黑液中的氯化物,用Na₂SO₄模拟黑液中的硫酸盐类物质,用Na₂CO₃模拟黑液中的碳酸盐类物质,用Na₂S模拟除汞黑液中的硫化物,用木质素磺酸钠来模拟制浆黑液中木质素化合物,按照表2的成分含量进行调质,然后进行处理烟气。

[0118] 根据SO₂和Hg的浓度进行调配工作参数:循环L/G=13L/m³;黑液体积=38L;浆液温度=12℃;气温=13℃;黑液添加高锰酸钾(C(KMnO₄)=1.5mmol/L),并稀释4倍,空塔气速为0.3m/s。得出脱硫效率=98.76%,除汞效率=76.73%,能达标排放。

[0119] 将本实施例与实施例一相比,同等条件下在使用本发明的麦草制浆黑液同时脱硫除汞装置进行脱硫除汞时,调质并氧化稀释后的黑液相比生产中直接产生的黑液的去除效果好。

[0120] 实施例三

[0121] 黑液采用实例二中调质后的黑液,烟气来源于某锅炉,SO₂浓度=5000mg/m³,汞浓度=90μg/m³。根据SO₂和Hg的浓度进行调配工作参数:循环L/G=14L/m³;黑液体积=38L;浆液温度=11℃;气温=12℃。空塔气速为0.3m/s。得出脱硫效率=98.3%,除汞效率=78.5%,能达标排放。

[0122] 实例四

[0123] 黑液采用实例二中调质后的黑液,烟气来源于某燃煤电厂,SO₂浓度=3500mg/m³;汞浓度=17μg/m³。根据SO₂和Hg的浓度进行调配工作参数:循环L/G=14L/m³;黑液体积=38L;浆液温度=11℃;气温=12℃。空塔气速为0.3m/s。得出脱硫效率=97.8%,除汞效率=85%,能达标排放。

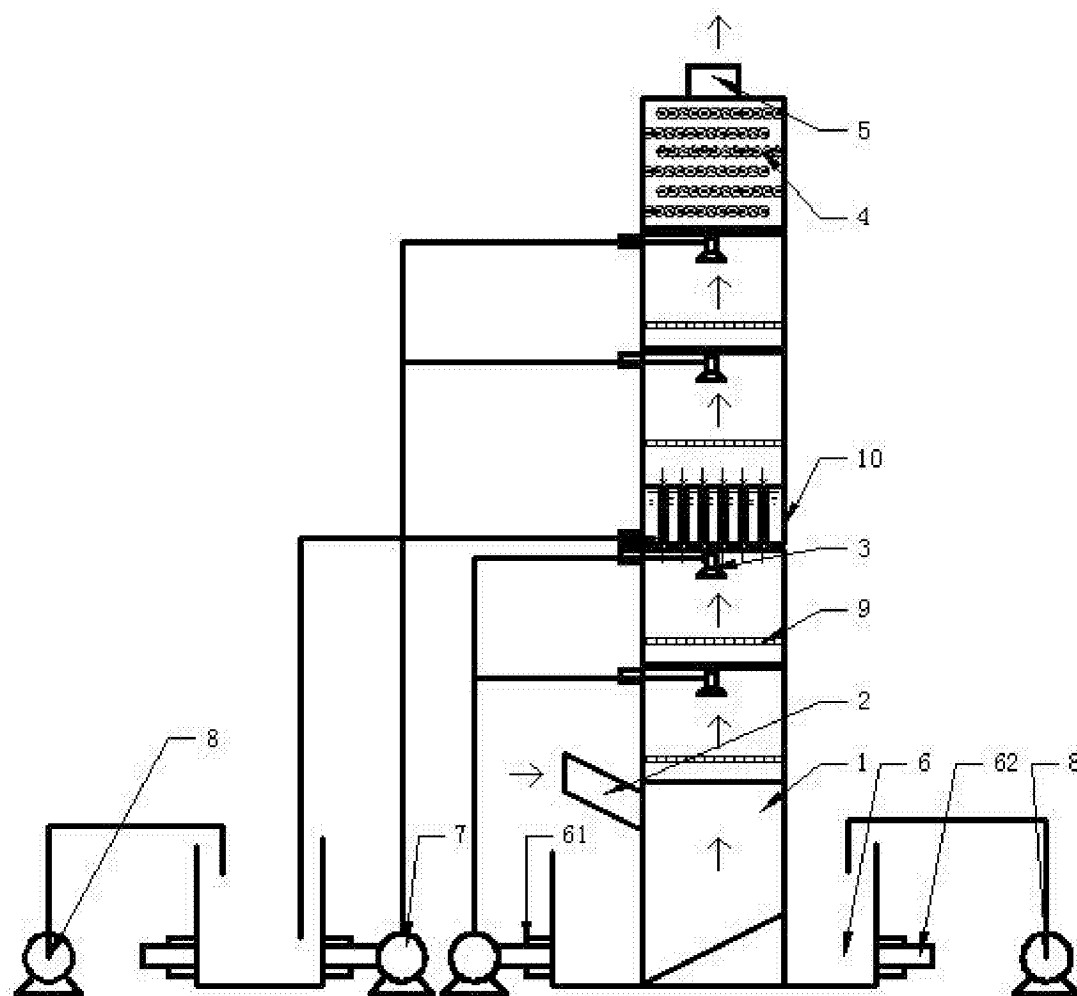


图1

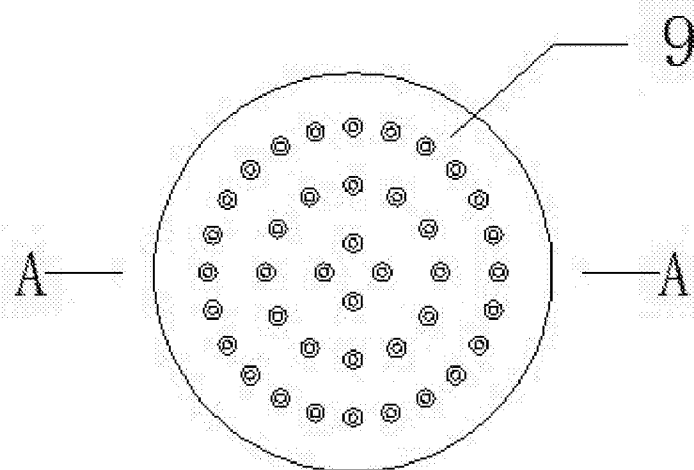


图2

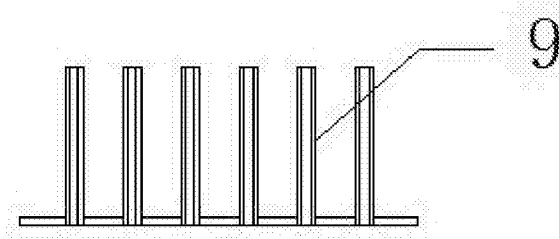


图3