



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105080317 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201410192603.6

*C01B 17/74*(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

*C01D 5/14*(2006.01)

申请公布号 CN 105080317 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.11.25

JP S5249982 A,1977.04.21,

(73)专利权人 淮南市明月环保科技有限公司

WO 8703506 A2,1987.06.18,

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

JP S5114873 A,1976.02.05,

CN 103230734 A,2013.08.07,

CN 101773770 A,2010.07.14,

审查员 曹发

(72)发明人 陶俊 陶陶 徐继红

(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3页 附图1页

(54)发明名称

一种同时回收硫和硝的方法

(57)摘要

本发明涉及一种同时回收硫和硝的方法,属于烟气处理领域。更具体地说,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,然后对吸收液进行解析回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,并通过电解再生吸收液的方法。本发明的有益效果是:(1)湿法脱硫脱硝,不受烟气粉尘影响,适应不设布袋除尘的小型电厂除尘脱硝需要,除尘率≥95%,设备投资小,运行成本低;(2)脱硫脱硝过程不消耗原料,并且回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,可以分别生产硫酸和硝酸等高附加价值产品;(3)电解装置消耗直流电少。

1. 一种同时回收硫和硝的方法,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,然后对吸收液进行解析回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,并通过电解再生吸收液;

其具体步骤:

a、烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的吸收

烟气进入吸收塔中部,以配方溶液吸收烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>;

b、SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的解析回收和吸收液的电解再生

在吸收塔内设置气穴解析,塔外设置电解再生装置让浆液流过,进一步解析NO<sub>x</sub>,并对吸收液进行电解,使吸收液得到再生;

c、吸收塔中固相物质的排放及补充液的添加

脱硫脱硝吸收的浆液经浓缩、过滤,含硫酸盐的固相物排放;补充液的添加成分包括过程损耗的配方吸收剂及辅助脱硫平衡剂;

d、解析气体的利用

富含NO<sub>x</sub>及SO<sub>2</sub>的解析气体,用碱液吸收制备亚硫酸盐,或通过有机胺类吸收再生回收生产硫酸,净化NO<sub>x</sub>气体送后处理生产硝酸。

2. 根据权利要求1所述的同时回收硫和硝的方法,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),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;所述辅助脱硫平衡剂包括两类,一类是选自石灰石或碳酸钠的脱硫剂,一类是选自亚硫酸钠或亚硫酸钙的亚硫酸盐。

## 一种同时回收硫和硝的方法

[0001] 本发明属于锅炉尾气处理领域。本发明涉及一种同时回收硫和硝的方法,更具体地说,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ ,然后对吸收液进行解析回收 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ ,并通过电解再生吸收液的方法。

### 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 $\text{NH}_3$ 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 $\text{pH}<6$ 的酸性条件下吸收 $\text{SO}_2$ ,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 $\text{CaSO}_3$ 氧化为 $\text{CaSO}_4$ (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 $\text{CaSO}_3$ 氧化为 $\text{CaSO}_4$ (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 $\text{NO}_x$ 的控制,目前主要是采取低氮氧化物燃烧技术和 $\text{NH}_3$ 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 $\text{NO}_x$ 排放。欧洲与日本装备的SCR,能脱除60%~80%的 $\text{NO}$ ,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。

### 发明内容

[0014] 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,及其它湿法脱硫脱硝吸收液难以再生的问题,本发明提出一种同时回收硫

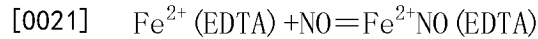
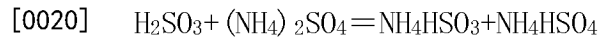
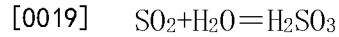
和硝的方法,该方法达成不消耗氨而回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的目的,系统投资少、运行稳定可靠、资源能源消耗少,变脱硫脱硝过程为生产过程。

[0015] 一种同时回收硫和硝的方法,是以配方吸收剂在吸收塔中吸收烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,然后对吸收液进行解析回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,并通过电解再生吸收液;

[0016] 其具体步骤:

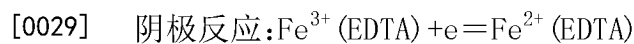
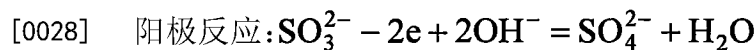
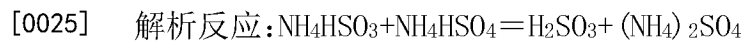
[0017] a、烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的吸收

[0018] 烟气进入吸收塔中部,以配方溶液吸收烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,反应式如下:



[0023] b、SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的解析回收和吸收液的电解再生

[0024] 在吸收塔内设置气穴解析,塔外设置电解再生装置让浆液流过,进一步解析NO<sub>x</sub>,并对吸收液进行电解,使吸收液得到再生;反应式如下:



[0030] c、吸收塔中固相物质的排放及补充液的添加

[0031] 脱硫脱硝吸收的浆液经浓缩、过滤,含硫酸盐的固相物排放;补充液的添加成分包括过程损耗的配方吸收剂及辅助脱硫平衡剂;

[0032] d、解析气体的利用

[0033] 富含NO<sub>x</sub>及SO<sub>2</sub>的解析气体,用碱液吸收制备亚硫酸盐,或通过有机胺类吸收再生回收生产硫酸,净化NO<sub>x</sub>气体送后处理生产硝酸;

[0034] 以上所述吸收剂配方包括:硫酸铵浓度15~40%(质量分数,下同),硫酸亚铁浓度0.1~1%,氨羧络合剂浓度0.1~1%,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。

[0035] 以上所述辅助脱硫平衡剂包括两类,一类是脱硫剂如:石灰石、碳酸钠、...,一类是亚硫酸盐如:亚硫酸钠、亚硫酸钙、...。

[0036] 本技术体现在以下几点:

[0037] (1) 以湿法实现脱硫脱硝,不受烟气粉尘影响,适应不设布袋除尘的小型电厂除尘脱硝需要,除尘率≥95%;适应我国普遍使用的高硫煤;设备投资小,不使用催化剂,运行成本低。

[0038] (2) 脱硫脱硝过程不消耗原料,并且回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,可以分别生产硫酸和硝酸等高附加值产品。

[0039] (3) 本工艺电解装置消耗直流电,但电解的目的只是维持亚铁离子状态,耗电少。

[0040] 本发明的具体实现过程:烟气进入脱硫脱硝吸收塔下部,与从上部喷淋下的循环液逆流接触,以配方吸收剂吸收烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>。通过喷淋洗涤,烟气中的SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>及粉尘

被除去,净化烟气送烟囱。脱硫脱硝吸收塔内设电解装置或在塔外加设电解装置,对吸收液进行电解维持亚铁的浓度,脱硫脱硝吸收的浆液经浓缩、过滤,含硫酸盐的固相物排放;补充液的添加成分包括过程损耗的配方吸收剂及辅助脱硫平衡剂;在吸收塔气穴中的解析气体,并塔外电解装置的解析气体送解析气体的利用,富含NO<sub>x</sub>及SO<sub>2</sub>的解析气体,用碱液吸收制备亚硫酸盐,或通过有机胺类吸收再生回收生产硫酸,净化NO<sub>x</sub>气体送后处理生产硝酸。

[0041] 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%,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。

[0042] 所述辅助脱硫平衡剂包括两类,一类是脱硫剂如:石灰石、碳酸钠、...,一类是亚硫酸盐如:亚硫酸钠、亚硫酸钙、...。

## 附图说明

[0043] 附图1是发明实施例1的工艺流程示意图

## 具体实施方式

[0044] 实施例1

[0045] 图1中脱硫脱硝吸收塔1,电解与解析装置2,过滤机3,滤液槽4,循环浆液泵6,真空泵5,循环浆液泵6,浓浆液泵7,滤液泵8;烟气A,回收气体B,净化烟气C,洗涤工艺水D,补充液E,废渣F。

[0046] 温度为110℃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、过滤液和洗涤工艺水逆流接触,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。塔内浆液流经塔外电解与解析装置2,大部流体由循环浆液泵6送入脱硫脱硝吸收塔1,少部由浓浆液泵7输出,送过滤机3,过滤液收集于滤液槽4,由滤液泵8输送回脱硫脱硝吸收塔1,吸收系统消耗的配方吸收剂需要补充平衡,补充液E可加入滤液槽4与滤液混合后送脱硫脱硝吸收塔1;过滤固相为废渣F排放。在吸收塔内设置隔板形成气穴,在脱硫脱硝吸收塔1外部设置塔外电解与解析装置2,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5抽送作为回收气体B,回收气体B送后处理分别制取硫酸和硝酸等。

[0047] 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%,甘油浓度5%;电解是以石墨作电极,通入直流电,电压1V。

[0048] 实施效果:脱硫率≥90%,SO<sub>2</sub>回收率≥85%,脱硝率≥90%,NO<sub>x</sub>回收率≥85%。

[0049] 本发明的有益效果是:(1)湿法脱硫脱硝,不受烟气粉尘影响,适应不设布袋除尘的小型电厂除尘脱硝需要,除尘率≥95%,设备投资小,运行成本低;(2)脱硫脱硝过程不消耗原料,并且回收SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>,可以分别生产硫酸和硝酸等高附加价值产品;(3)电解装置消耗直流电少。

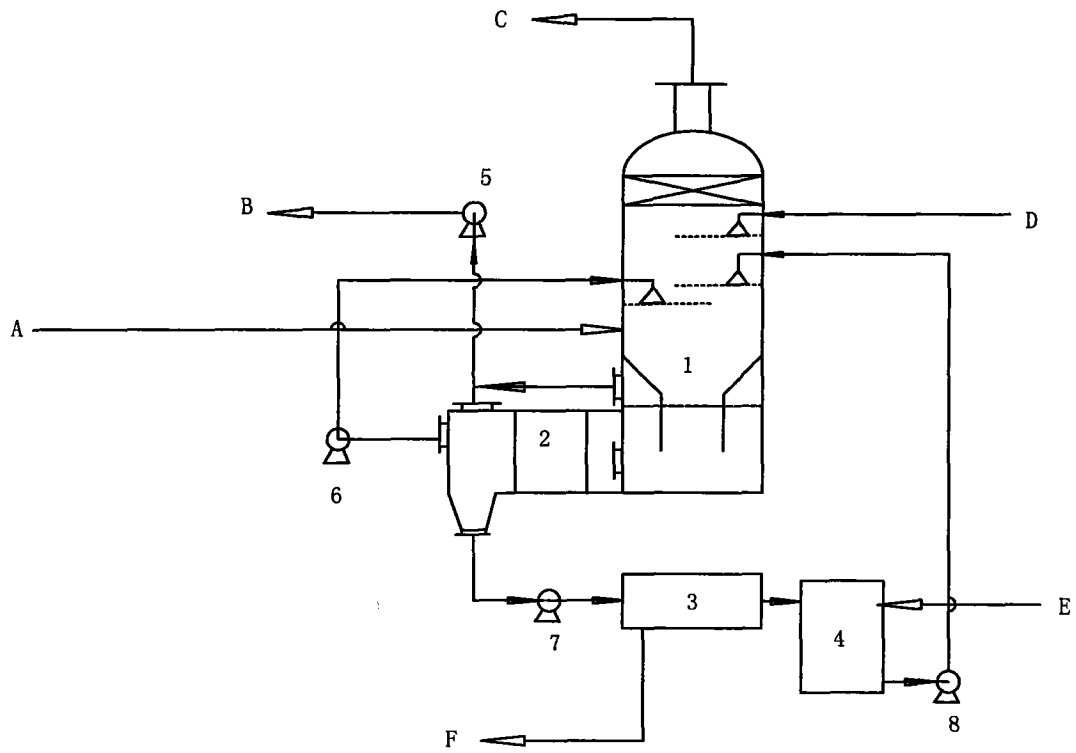


图1