

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101530729 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 200910047246.3

(22) 申请日 2009.03.09

(73) 专利权人 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 朱海嵩 毛彦鹏 陈瑜

袁渭康

(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 53/60 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

审查员 张庆慧

权利要求书 1 页 说明书 4 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> 的多功能吸收塔

(57) 摘要

本发明一种从烟气中回收二氧化硫和氮氧化物实现氧化和吸收同时进行的吸收塔,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吸收液再生层;设置在烟气分布器下方、吸收液再生层上方的循环吸收液出口;设置在吸收液再生层下方的吸收液循环储槽;设置在吸收液循环储槽下部的;设置在塔板与吸收液循环储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吸收液再生层;

在烟气分布器下方、吸收液再生层上方的一个循环吸收液出口;

在吸收液再生层下方有一个吸收液循环储槽;该吸收液循环储槽下部的塔体上有一个排空口;并且上述的塔板与吸收液循环储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,其特征在于所述的吸收液分布装置是喷嘴,或多孔管,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、泡罩型塔板和筛孔型塔板;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层,是装填有活性炭催化剂的固定床。

7. 如权利要求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放入下述吸收液:可溶性亚铁盐和乙二胺四乙酸二钠配制的水溶液、或含有石灰石浆液、石灰溶液、氧化镁、硫酸铵、亚硫酸钠的可溶性亚铁盐和乙二胺四乙酸二钠配制的水溶液;其中:基于反应液总体积,Fe-乙二胺四乙酸二钠浓度为 $0.005 \sim 0.2\text{mol}/\text{l}$ 溶液,pH值在1~9。

8. 如权利要求7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,所述的可溶性亚铁盐和乙二胺四乙酸二钠配制的水溶液中含有氧化钙浓度 $0.005 \sim 0.3\text{mol}/\text{l}$ 、氧化镁浓度 $0.005 \sim 0.3\text{mol}/\text{l}$ 、碳酸钙浓度 $0.005 \sim 0.3\text{mol}/\text{l}$ 、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%。

## 一种同时治理废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的多功能吸收塔

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除和回收废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的工艺和装置,具体涉及用碱性溶液脱除和回收废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的工艺和装置。

### 背景技术

[0002] 酸雨的污染及其造成的危害已成为世界各国关注的环境问题之一。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。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。我国 2000 年所排放的氮氧化物为 1200 万吨,如果不采取有效的污染控制措施,2020 年氮氧化物排放量将达到 2900 万吨左右,SO<sub>2</sub> 排放量将达到 4350 多万吨。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 2004 年的 0.20 : 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) 所提出的同时脱除 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的方法所采用氧化剂,如氯酸、高锰酸钾、双氧水、臭氧等,液相氧化 NO<sub>x</sub> 等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] 20 世纪 70 年代初人们提出采用 Fe(II)-EDTA (EDTA 表示乙二胺四乙酸,通常用乙二胺四乙酸二钠和亚铁盐配制而成) 脱除废气中 NO, Fe(II)-EDTA 和 NO 的反应式如下:

[0006]



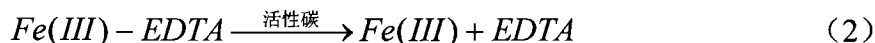
[0007] 由于 Fe(II)-EDTA 易被氧化为 Fe(III)-EDTA (见参考文献: Bull. of the Chem. Soc. of Jpn., 1968, 41 : 2234-2239. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26 : 1468-1472. Inorg. Chem., 1990, 29 : 1705-1711. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32 : 2580-2594.), 而 Fe(III)-EDTA 不能络合 NO, 使吸收效率迅速下降, 因此该法迟迟不能工业化。

[0008] 中国专利 CN101306308 公开了一种用 Fe(II)-EDTA 溶液脱除废气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的方法, 其原理是这样的:

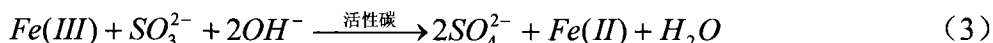
[0009] 利用含 Fe(II)-EDTA 和脱硫剂组成的吸收液同时吸收 NO 和 SO<sub>2</sub>, Fe(II)-EDTA 氧化生成的 Fe(III)-EDTA 不能络合 NO, 但在活性炭催化剂的作用下, Fe(III)-EDTA 可以被

离解成三价铁离子 Fe(III) 和 EDTA( 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 EDTA 结合生成 Fe(II)-EDTA( 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]



[0013] 上述过程可以实现 NO 和 SO<sub>2</sub> 的脱除同时进行, 吸收液能循环使用, 成本低廉, 无二次废水污染产生, 具有较强的经济、技术优势。

### 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, 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, 烟气中夹带的液滴经过除沫层分离, 使烟气的带沫量小于 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 150 ~ 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 0.1 ~ 3m, 最佳值为 0.2 ~ 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的吸收液再生层, 该吸收液再生层是装填有炭催化剂的固定床, 包括由椰壳、木屑以及煤质等制备的活性碳。

[0024] 设置在烟气分布器下方、吸收液再生层上方的一个循环吸收液出口。

[0025] 设置在吸收液再生层下方的吸收液循环储槽。该吸收液循环储槽下部的塔体上有一个排空口; 并且上述的塔板与吸收液循环储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：可溶性亚铁盐和乙二胺四乙酸二钠配制的水溶液、或含有石灰石浆液、石灰溶液、氧化镁、硫酸铵、亚硫酸钠的可溶性亚铁盐和乙二胺四乙酸二钠配制的水溶液；其中：基于反应液总体积，Fe-乙二胺四乙酸二钠浓度为  $0.005 \sim 0.2 \text{ mol/l}$  溶液，pH 值在  $1 \sim 9$ 。所述的可溶性亚铁盐和乙二胺四乙酸二钠配制的水溶液中含有氧化钙浓度  $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ 、氧化镁浓度  $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ 、碳酸钙浓度  $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ 、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  $1-20\%$ 。

[0028] 含二氧化硫浓度为  $700-4000 \text{ ppm}$ 、氮氧化物浓度为  $200-800 \text{ ppm}$ 、温度为  $110-180^\circ\text{C}$  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循环槽，然后再由下往上通过吸收液再生层中的催化剂，再生后的吸收液由位于再生层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  $3-60 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ hr}^{-1}$  之间，优选  $5-20 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ hr}^{-1}$  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： $1 \sim 9$ ，最佳值为： $4 \sim 7$ ；亚铁盐的浓度范围为： $0.005 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ ，优选为  $0.02 \sim 0.06 \text{ mol/l}$ ；EDTA 的浓度范围为： $0.06 \sim 0.11 \text{ mol/l}$ ，优选为  $0.02 \sim 0.07 \text{ mol/l}$ 。

[0032] 脱硫剂的浓度为  $0 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ 。优选为  $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ 。例如氧化钙的浓度范围为： $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ ，推荐为  $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ ；氧化镁的浓度范围为： $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ ，推荐为  $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ ；碳酸钙的浓度范围为： $0.005 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ ，推荐为  $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ 。或硫酸铵的重量百分浓度为  $1-40\%$ ，或亚硫酸钠百分浓度为  $1-20\%$ 。

[0033] 为了确保吸收液的再生效果，再生塔内装有碳催化剂，包括由椰壳、木屑以及煤质等制备的活性碳。

[0034] 该脱硫脱硝塔是一个具有多功能结构的设备，具体有七个功能： $\text{SO}_2$  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），可以达到的技术标准如下：

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

[0036] 氮氧化物脱出率： $\geq 90\%$ ，

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

[0038] 除尘效果： $\geq 70-95\%$ ，

[0039] 附图说明

[0040] 图 1 是本发明的一种流程图。

[0041] 符号说明。

[0042] 1. 净化烟气出口，2. 吸收液进口，3. 烟气进口，4. 泵，5. 循环吸收液出口，6. 排空口，7. 吸收液循环槽，8. 吸收液再生层，9. 塔降液管，10. 气体分布器，11. 塔板，12. 吸收

层,13. 吸收液分布装置,14. 除沫层。

[0043] 具体实施方式

[0044] 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。

[0045] 实施例 1

[0046] 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 400ppm,  $\text{SO}_2$  含量为 800ppm, 含尘量为  $90\text{mg}/\text{Nm}^3$ , 温度为  $130^\circ\text{C}$ 。

[0047] 如附图 1 所示,吸收塔的直径 0.5m, 高 5m, 塔内吸收层 (12) 采用  $100\text{m}^2/\text{m}^3$  板波纹规整填料, 高度为 2m; 除沫层 (14) 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 (11) 为泡罩型塔板, 孔径为 80mm、间距为 300mm。吸收液再生层高 1m, 内装 20-40 目的椰壳活性炭。

[0048] 烟气从吸收塔的烟气入口 (3) 进入吸收塔, 经气体分布器由下往上通过塔板 (10), 吸收层 (12) 和除沫层 (14) 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 8ppm, 氮氧化物含量为 15ppm, 水沫 (雾) 含量为  $40\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0049] 液体由液体分布器 (13) 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 (11), 由入口烟气预热后从经塔板的降液管 (9) 进入塔底的吸收液循环槽 (7), 再自下而上经过塔内的吸收液再生层 (8), 最后从吸收液循环出口 (5) 由泵 (4) 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  $0.02\text{mol}/\text{l}$ , EDTA 浓度为  $0.02\text{mol}/\text{l}$ 。

[0050] 实施例 2

[0051] 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 480ppm,  $\text{SO}_2$  含量为 1500ppm, 含尘量为  $90\text{mg}/\text{Nm}^3$ , 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 40ppm, 水沫 (雾) 含量为  $80\text{mg}/\text{NH}^3$ 。

[0052] 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  $0.02\text{mol}/\text{l}$ , EDTA 浓度为  $0.02\text{mol}/\text{l}$ , 氧化钙浓度为  $0.022\text{mol}/\text{l}$ 。吸收液再生层高 1.5m, 内装 20-40 目的煤质活性炭。

[0053] 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。

[0054] 塔板为筛孔型塔板, 孔径为 15mm、开孔率为 9%。

[0055] 实施例 3

[0056] 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 2100ppm, 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 30ppm, 氮氧化物含量为 50ppm, 水沫 (雾) 含量为  $70\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0057] 吸收塔中:

[0058] 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  $0.03\text{mol}/\text{l}$ , 硫酸亚铁浓度为  $0.03\text{mol}/\text{l}$ , EDTA 浓度为  $0.04\text{mol}/\text{l}$ 。

[0059] 吸收液再生层高 2m, 内装 20-40 目的煤质活性炭。

[0060] 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。

[0061] 塔板为筛孔型塔板, 孔径为 20mm、开孔率为 10%。

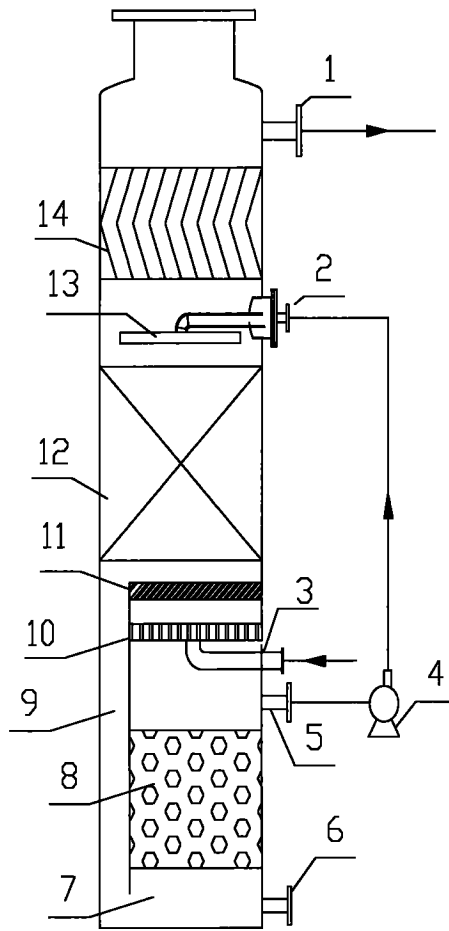


图 1