



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101343077 B

(45) 授权公告日 2011.01.19

(21) 申请号 200810029591.X

(22) 申请日 2008.07.21

(73) 专利权人 广东南方碱业股份有限公司

地址 510760 广东省广州市黄埔区南岗西路
488 号

(72) 发明人 黄志红 何思立 张绍训 周少奇
曾松峰

(74) 专利代理机构 广州市深研专利事务所
44229

代理人 陈雅平

(51) Int. Cl.

C01F 11/46 (2006.01)

审查员 张凌

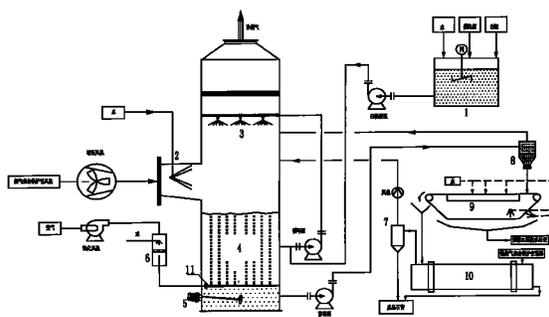
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

利用氨碱厂白泥脱除锅炉烟气二氧化硫制取石膏的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用氨碱厂白泥脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,利用这种方法脱硫效率大于 95%,副产物石膏纯度大于 85%,石膏含水率小于 4%。本方法通过以下技术方案予以实现,用白泥浆液作脱硫吸收剂,在喷淋塔吸收区白泥浆液与二氧化硫反应生成亚硫酸钙和亚硫酸氢钙,氧化结晶池内亚硫酸钙和亚硫酸氢钙被催化氧化为硫酸钙,硫酸钙结晶为石膏,石膏浆液经过浓缩、洗涤脱水、烘干后变成石膏成品。这种以废制废的烟气脱硫不仅实现了氨碱产业的清洁生产 and 循环经济,还为氨碱产业周边电厂的脱硫提供了更经济的脱硫方式,实现了废物的双向治理,脱硫副产物石膏经过烘干处理后具有广阔的商业利用前景。



1. 脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征在于利用氨碱厂白泥作为脱硫剂脱除二氧化硫的同时副产较高纯度石膏,其工艺过程具体为:

①将含有二氧化硫的锅炉烟气通过增压风机进入喷淋塔急冷喷淋区(2),用水喷淋使烟气温度由130~180℃降为60~70℃后进入喷淋塔吸收区(3);

②循环泵将白泥浆液导入至喷淋塔吸收区内喷淋层喷嘴,喷嘴将白泥浆液雾化成液滴,白泥浆液液滴与烟气中的二氧化硫反应生成亚硫酸钙和亚硫酸氢钙;

③在氧化结晶池(4),由②生成的亚硫酸钙和亚硫酸氢钙与氧化风机鼓进的氧化空气在催化剂硫酸锰的作用下反应生成硫酸钙并结晶成石膏浆液;

④由③生成石膏浆液通过排出泵至石膏浆液旋流器(8),旋流器(8)底流至真空皮带脱水装置(9),旋流器溢流返回喷淋塔吸收区(3),真空皮带脱水装置(9)滤饼有三层冲洗,滤布有两层冲洗,滤液水和滤饼冲洗水排放至废水处理系统;

⑤采用回转干燥窑(10),烘干石膏,热空气来自锅炉空预器,烘干后得到含水小于4%的成品石膏,回转干燥窑顶部设有旋风分离器和引风机,将烟气送入喷淋塔吸收区(3)。

2. 如权利要求1所述的脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征是,白泥浆液是由含水量40~50%的白泥中加水配置成含水量75~95%的白泥浆液。

3. 如权利要求1所述的脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征是,氧化结晶池中浆液的pH值为5~6。

4. 如权利要求1所述的脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征是步骤②中白泥浆液喷淋量与烟气流量比为8~18l/Nm³。

5. 如权利要求1所述的脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征是步骤③中的氧化空气经过增湿整流后温度由100℃降为60℃,经导管进入氧化空气曝气管(11)内。

6. 如权利要求1所述的脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征是步骤③中催化剂为硫酸锰溶液,含水量75~95%白泥浆液中催化剂的质量浓度为万分之一~万分之四。

7. 如权利要求1所述的脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,其特征是步骤③中硫酸钙结晶停留时间为18~24小时。

利用氨碱厂白泥脱除锅炉烟气二氧化硫制取石膏的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染治理和固体废物资源化处理领域,特别是涉及一种利用氨碱厂白泥脱除锅炉烟气二氧化硫并制取石膏的方法。

背景技术

[0002] 氨碱法纯碱生产过程中产生大量的白泥,白泥是氨碱法制碱过程中,在蒸氨工艺中产生大量的废液,废液自然沉降后产生的白色碱渣,俗称白泥,主要有 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCl_2 等,同时还含有 CaO ,白泥的碱性较强,量又非常大,堆积在陆地形成“白垩”,既占用宝贵的陆地资源,又对周边的植物等造成损害,同时有害物质渗入地下水,又会污染附近的水资源。白泥的综合利用技术不少,但既能适应目前的社会要求、又真正实现了产业化的不多。

[0003] 中国专利公开号 CN1248483A,公开日期 2000 年 3 月 29 日,发明的名称为一种烟气脱硫剂和烟气脱硫方法,该申请案公开了一种烟气脱硫方法实现了蒸氨碱渣在烟气脱硫中的应用,其方法是采用电石渣和蒸氨碱渣或两者的混合物作脱硫剂,经干燥处理后,将其喷入烟气中,与烟气中的 SO_2 反应的干法脱硫。当优先采用两者混合物为脱硫剂,并按 4 : 6-6 : 4 进行配比时,脱硫效率为 65-75%。可见,该专利虽较普通干法在同等脱硫效率下,运行费用低,但综合其它工艺考虑,该法脱硫效率低,难以满足环保需要,且在实施过程中,脱硫剂需经高温干燥和分离工序,设备增多,项目投资高,运行能耗高;在不易同时获得电石渣和蒸氨废渣的区域采用该法,脱硫效率会受到进一步的限制,因此该法不利于推广实施。脱硫渣虽有研究显示可用作建筑材料中,但目前这种终产物组分复杂,其在国内的再利用实施实例很少,应用受到很大的限制。

[0004] 中国专利公开号 CN1268387A,公开日期 1999 年 3 月 29 日,发明的名称为一种烟气脱硫剂和烟气脱硫方法,该申请案公开了利用纯碱厂废渣脱除烟气中硫氧化物的方法,其方法是将烟气和纯碱厂废渣(“白泥”)浆通入反应器,使其充分接触,发生脱硫反应。这里的反应器可以是喷雾吸收塔、文丘里吸收塔、填料式吸收塔等多种半干式或湿式吸收装置。脱硫剂是采用海水或淡水配置的,并视情况掺入部分飞灰和石灰,配置成质量浓度 10-20% 的白泥浆液。该法脱硫产物为亚硫酸钙和硫酸钙的混合物。

[0005] 中国专利公开号 CN1597062A,公开日期 2004 年 8 月 24 日,发明的名称为利用废碱渣进行烟气脱硫的方法,该申请案公开了利用废碱渣进行烟气脱硫的方法,其方法是在半干式吸收塔装置前设置了一个减温吸收塔,在对原烟气减温增湿的同时,也初步脱除了 SO_2 气体,这道工序延长吸收剂浆液颗粒与二氧化硫反应的有效时间,不仅提高了脱硫率,也有效的避免了结垢现象的发生。且半干法工艺的脱硫产物为干态,无废水产生,两级脱硫技术也显著提高了整个系统的总脱硫效率。脱硫剂采用自然干燥或烘干的废碱渣,并破碎、过筛使之颗粒粒径小于 44 μm ,脱硫剂制备工序较复杂。总的来说,该法为了达到较高的脱硫率,综合了湿式和半干式两种脱硫工艺的特点,也造成了其流程长,设备多,投资高,占地大的缺点。该法脱硫后生成的产物为亚硫酸钙,亚硫酸钙没有利用价值。

发明内容

[0006] 本发明克服了现有技术的不足之处,提出了用氨碱厂白泥作脱硫剂并副产较高纯度石膏的方法,该工艺方法流程少、设备少、投资少、占地少、能耗低,脱硫剂制备简单,脱硫效率高,生成的高纯度石膏可以符合建材工业和水泥工业的要求,有利于推广实施。

[0007] 脱除烟气中二氧化硫并副产石膏的方法,利用氨碱厂白泥作为脱硫剂脱除二氧化硫的同时副产较高纯度石膏,其工艺过程具体为:

[0008] ①将含有二氧化硫的锅炉烟气通过增压风机进入喷淋塔急冷喷淋区(2),用水喷淋使烟气温度由130~180℃降为60~70℃后进入喷淋塔吸收区(3);

[0009] ②循环泵将白泥浆液导入至喷淋塔吸收区内喷淋层喷嘴,喷嘴将白泥浆液雾化成液滴,白泥浆液液滴与烟气中的二氧化硫反应生成亚硫酸钙和亚硫酸氢钙;

[0010] ③在氧化结晶池(4),由②生成的亚硫酸钙和亚硫酸氢钙与氧化风机鼓进的氧化空气在催化剂硫酸锰的作用下反应生成硫酸钙并结晶成石膏浆液;

[0011] ④由③生成石膏浆液通过排出泵至石膏浆液旋流器(8),旋流器(8)底流至真空皮带脱水装置(9),旋流器溢流返回喷淋塔吸收区(3),真空皮带脱水装置(9)滤饼有二层冲洗,滤布有二层冲洗,滤液水和滤饼冲洗水排放至废水处理系统;

[0012] ⑤采用回转干燥窑(10),烘干石膏,热空气来自锅炉空预器,烘干后得到含水小于4%的成品石膏,回转干燥窑顶部设有旋风分离器和引风机,将烟气送入喷淋塔吸收区(3)。

[0013] 本发明的基本步骤如下:

[0014] ①制备白泥脱硫剂浆液,将含水量40~50%的白泥加入白泥浆液箱(1)中加水配置成含水量75~95%的浆液,白泥浆液箱配置螺带式搅拌器,同时将催化剂加入白泥浆液箱(1)中,催化剂为硫酸锰溶液,使含水量75~95%白泥浆液中的催化剂的浓度为万分之一~万分之四,制备好的白泥浆液通过白泥浆泵加入至喷淋塔循环泵入口;

[0015] ②由锅炉引风机来的烟气通过增压风机首先经过喷淋塔急冷喷淋区(2),烟气温度由130~180℃降为60~70℃后进入喷淋塔吸收区(3);

[0016] ③烟气二氧化硫吸收反应,在喷淋塔吸收区(3),循环泵将白泥浆液导入至喷淋塔吸收区(3)喷淋层喷嘴,喷嘴将浆液雾化成液滴,经过雾化的浆液液滴与烟气中的二氧化硫充分逆流接触反应生成亚硫酸钙,亚硫酸钙进一步与二氧化硫反应生成亚硫酸氢钙,浆液喷淋量与烟气流量比为8~181/Nm³,脱硫效率大于95%;

[0017] ④催化氧化结晶,氧化风机通过导管向氧化结晶池(4)鼓入过量的空气,亚硫酸钙和亚硫酸氢钙在催化剂的作用下与氧气反应生成硫酸钙,氧化结晶池(4)设有氧化空气曝气管,催化剂硫酸锰对硫酸钙和亚硫酸钙的强制氧化有很好的催化作用,防止白泥浆液中大量氯化钙的存在导致亚硫酸钙氧化不充分,从而导致系统结垢,控制氧化率大于96%,硫酸钙在氧化结晶池(4)结晶长大,成为石膏浆液,结晶池(4)设有侧向搅拌器(5),氧化结晶池中浆液的pH为5~6,池中浆液的pH值通过加入白泥的量来控制,硫酸钙结晶停留时间为18~24小时,在池中的反应时间需足够长的时间以使硫酸钙能产生良好的硫酸钙结晶;

[0018] ⑤氧化空气增湿整流,氧化风机出口空气通过增湿整流器(6)后温度由100℃降为60℃,经过增湿整流后的氧化空气通过导管进入氧化空气曝气管内(11),增湿整流器

(6) 将氧化空气快速融入水滴中,可以大大降低氧化空气用量;

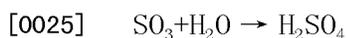
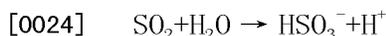
[0019] ⑥石膏浆液浓缩,石膏浆液通过石膏排出泵至石膏浆液旋流器(8),旋流器(8)底流至真空皮带脱水装置(9)并水洗除氯,旋流器(8)溢流返回喷淋塔吸收区(3);

[0020] ⑦石膏烘干,采用回转干燥窑(10),热空气来自锅炉空预器,烘干后得到含水小于4%的成品石膏。回转干燥窑顶部设有旋风分离器和引风机,将冷却后的烟气送入喷淋塔吸收区(3);

[0021] ⑧在工艺流程中发生的主反应方程式如下:

[0022] (1)SO₂、SO₃和HCl的吸收:

[0023] 烟气中的SO₂和SO₃与浆液液滴中的水发生如下反应:



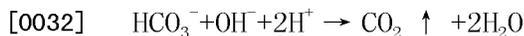
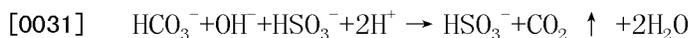
[0026] HCl遇到液滴中的水即可迅速被水吸收而形成盐酸。

[0027] (2)与白泥中的碳酸钙反应

[0028] 浆液水相中的碳酸钙首先发生溶解:

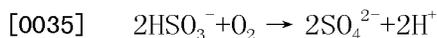


[0030] SO₂、SO₃、HCl等与溶解的碳酸钙发生以下离子反应:

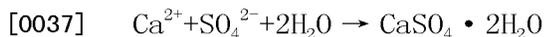


[0033] (3)氧化反应

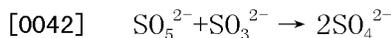
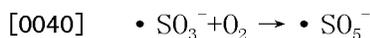
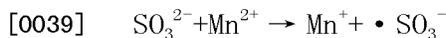
[0034] 通入氧化结晶池内的氧气将亚硫酸氢根氧化成硫酸根:



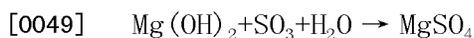
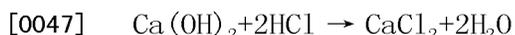
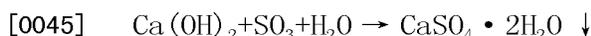
[0036] 石膏形成:



[0038] (4)Mn²⁺的催化氧化反应



[0044] 也有其他的反应,如:三氧化硫,氯化氢等与氧化钙、碳酸钙、氢氧化镁的反应,反应生成石膏、氯化钙和硫酸镁等:



[0050] 与现有技术相比本发明的优点是直接将白泥用于烟气脱硫,这种以废制废的烟气脱硫方法不仅实现了氨碱产业的清洁生产和循环经济,还为氨碱产业周边电厂的脱硫提供了更经济的湿式脱硫方式,实现了废物的双向治理,脱硫副产物石膏经过烘干处理后具有

广阔的商业利用前景。本发明还可以用在现有石灰石石膏法脱硫装置的改造中,经过改造后这些脱硫装置的年运行费用大大降低。本发明生产的石膏可以符合建材工业和水泥工业的要求(其中的 Cl^- 通过水洗除去,其余杂质对其作为建材等使用性能影响很小)。脱硫效率大于95%,石膏纯度大于85%,石膏含水小于4%。

[0051] 附图说明

[0052] 附图是利用氨碱厂白泥脱除二氧化硫并副产石膏的工艺流程图;

[0053] 图中,1是白泥浆液箱,2是急冷喷淋区,3是喷淋塔吸收区,4氧化结晶池,5侧向搅拌机,6增湿整流器,7旋风分离器,8石膏浆液旋流器,9真空皮带脱水机,10回转干燥窑,11氧化空气曝气管

[0054] 具体实施方式

[0055] 实施例 1

[0056] 某碱厂三台 65t/h 燃煤锅炉,燃煤含硫量 1.2%,烟气量 $3 \times 85000 \text{Nm}^3/\text{h}$,二氧化硫含量为 $2160 \text{mg}/\text{Nm}^3$,该碱厂的白泥成分如表 1:

[0057] 表 1 白泥成分分析表

[0058]

CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cl^-	S	Loss
40.18	3.56	2.75	1.98	0.63	1.04	0.057	0.080	3.50	4.18	37.13

[0059] 注:在表中,白泥中的碳酸钙成分全部折算为氧化钙。

[0060] 从三台锅炉排出的除尘后的烟气,经增压风机送入一个喷淋塔,入口烟气温度 130°C ,喷淋塔内烟气流速控制在 $3.5\text{--}3.8 \text{m}/\text{s}$,用该碱厂白泥配成含水量浓度 80% 的白泥浆液被泵入喷淋塔吸收区,在喷淋区循环喷淋,与烟气发生接触反应,烟气中的二氧化硫被脱除。喷淋塔内液气比为 $101/\text{Nm}^3$,控制氧化池的 pH 值为 5.8。脱硫后的烟气经喷淋塔上部的除雾器后由烟囱排出,与烟气接触反应后的脱硫液在氧化结晶池下部被鼓入的空气氧化成石膏(二水硫酸钙),部分石膏浆液被石膏浆液泵抽出,经石膏旋流器和真空皮带脱水机脱水,回转干燥窑烘干得到副产品石膏,宜作建材或添加剂。

[0061] 喷淋塔外部设有浆液制备系统,将滤饼加水在白泥制浆池中稀释至含水量 80% 的浆液,浆液中按比例加入催化剂硫酸锰,再经振动筛过滤除去浆液中的较大颗粒,过滤后的浆液即是脱硫所需吸收剂。

[0062] 经本工艺处理后,出口烟气中二氧化硫含量 $\leq 200 \text{mg}/\text{Nm}^3$,脱硫效率为 95% 以上,白泥利用率大于 96%,石膏含量为 86%,石膏含水率小于 4%。

[0063] 实施例 2

[0064] 某燃煤发电厂 2 台 410t/h 燃煤锅炉,燃煤含硫量 1.5%,烟气量 $2 \times 55000 \text{Nm}^3/\text{h}$,二氧化硫含量为 $2860 \text{mg}/\text{Nm}^3$ 。从每台锅炉排出的除尘后的烟气,经两台增压风机分别送入两个喷淋塔,入口烟气温度 145°C ,喷淋塔内烟气流速控制在 $3.8 \text{m}/\text{s}$,含水量浓度 80% 的白泥浆液被泵入喷淋塔吸收区,在喷淋区循环喷淋,与烟气发生接触反应,烟气中的二氧化硫被脱除。喷淋塔液气比为 $121/\text{Nm}^3$,控制氧化结晶池 pH 值为 5.8。脱硫后的烟气经喷淋塔上部的除雾器后由烟囱排出,与烟气接触反应后的脱硫液在氧化结晶池下部被鼓入的空气氧化成石膏(二水硫酸钙),部分石膏浆液被石膏浆液泵抽出,经石膏旋流器和真空皮带脱水机脱水,回转干燥窑烘干得到副产品石膏,宜作建材或添加剂。

[0065] 喷淋塔外部设有浆液制备系统,将滤饼加水在白泥制浆池中稀释至含水量 85% 的浆液,浆液中按比例加入催化剂硫酸锰,再经振动筛过滤除去浆液中的较大颗粒,过滤后的浆液即是脱硫所需吸收剂。

[0066] 经本工艺处理后,出口烟气中二氧化硫含量 $\leq 200\text{mg}/\text{Nm}^3$,脱硫效率为 95% 以上,白泥利用率大于 95%,石膏含量为 85%,石膏含水小于 4%。

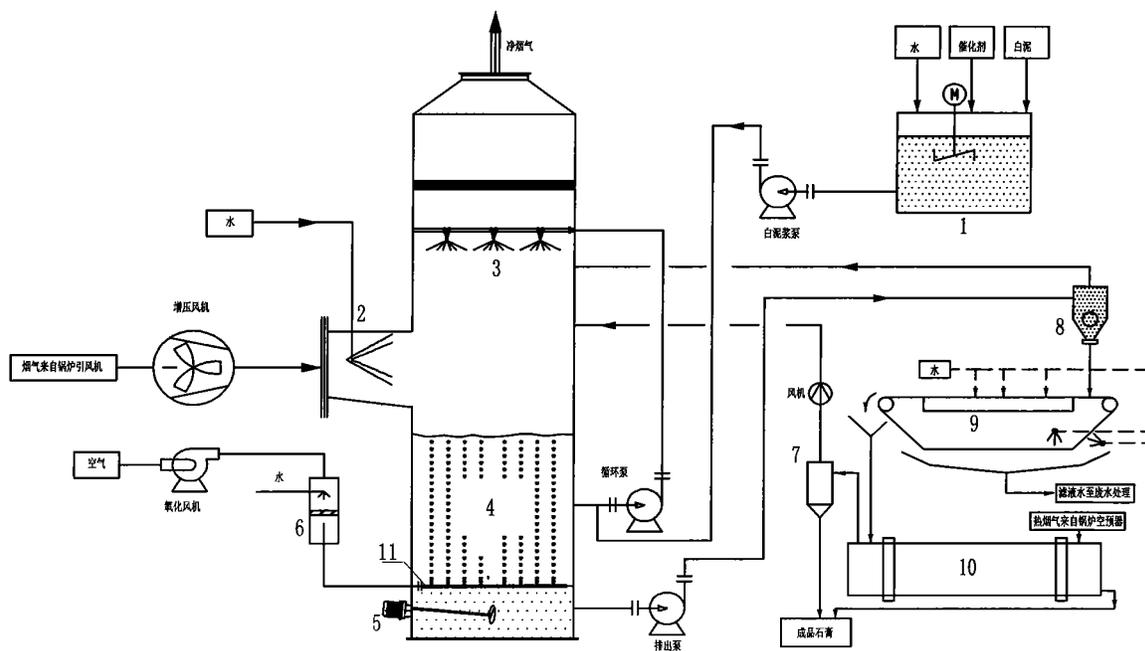


图 1