



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113509833 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202110320857.1

F23C 10/14 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104357120 A, 2015.02.18

申请公布号 CN 113509833 A

CN 108704470 A, 2018.10.26

CN 110510845 A, 2019.11.29

(43) 申请公布日 2021.10.19

US 2013256939 A1, 2013.10.03

(73) 专利权人 山西大学

CN 107089847 A, 2017.08.25

CN 105485664 A, 2016.04.13

地址 030006 山西省太原市坞城路92号

(72) 发明人 程芳琴 孟江涛 王菁 张瑞娉
杨凤玲

张大康等. 以污泥为黏合剂的型煤固硫助燃新探.《节能技术》.2007, (第06期),

谭娅等. 添加剂对燃煤电石渣固硫的促进作用.《燃料化学学报》.2005, (第06期),

张君杰. 脱硫技术在火电厂的应用分析.《环境科学与管理》.2009, (第08期),

(74) 专利代理机构 太原申立德知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) 14115

专利代理师 程园园

审查员 孟东

(51) Int. Cl.

B01D 53/81 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

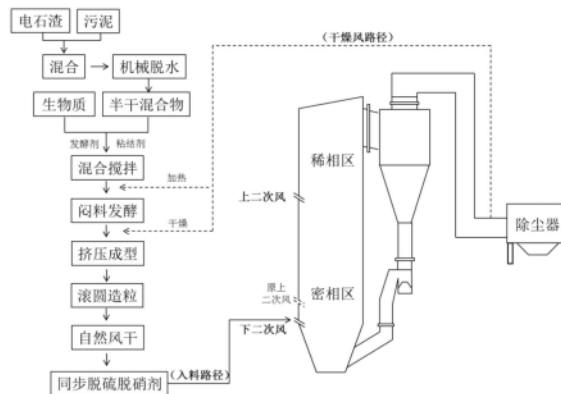
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及循环流化床锅炉低负荷运行时炉内同步脱硫脱硝领域,具体是一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂及其制备方法与应用。将生物质、半干状态的污泥与电石渣混合后,在粘结剂和发酵剂的作用下,挤压、切割、滚圆、风干,得到炉内同步脱硫脱硝剂,具有一定强度和适宜入炉粒径的混合球团,充分利用了电石渣和污泥中难脱除的水分进行混合成型,解决了电石渣粒径过小易逃逸的问题;颗粒内部形成丰富的孔结构,拥有化学和吸附两种反应路径,在500℃~800℃较低温度下仍有较好的NO脱除效果。本发明在解决多种固废污染、资源浪费的同时,减轻了循环流化床锅炉常态化低负荷运行调峰时的NO减排压力。



1. 一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:用于循环流化床锅炉炉内同步脱硫脱硝;

应用具体过程为,先将循环流化床锅炉上二次风位置抬高,将固废基炉内同步脱硫脱硝剂由循环流化床锅炉下二次风口送入循环流化床锅炉,进行同步脱硫脱硝;

所述固废基炉内同步脱硫脱硝剂,通过包括以下步骤的方法得到:

步骤1,将电石渣和污泥混合后进行机械脱水,制成半干状态的电石渣和污泥混合物,并对生物质进行破碎形成生物质粉末;

步骤2,将生物质粉末和步骤1中的混合物再次进行混合,并加入粘结剂和发酵剂,在搅拌池中将其搅拌均匀,获得混合物;

步骤3,将步骤2中搅拌均匀的混合物进行闷料发酵;

步骤4,将步骤3中发酵后的混合物进行干燥;

步骤5,将干燥后的混合物放入螺旋挤压机中挤压成柱状,并对柱状混合物进行切割滚圆,获得球形颗粒;

步骤6,将滚圆成型的球形颗粒进行自然风干,制得炉内同步脱硫脱硝剂;

所述步骤5中,挤压出的柱状混合物直径为1.5 mm~5 mm;对柱状混合物进行切割滚圆的具体过程为按照间隔5 mm~10 mm的宽度对柱状混合物进行切割成段,随后将段状物放入滚圆机中滚圆成球形颗粒。

2. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述步骤1中的电石渣为干法乙炔电石渣、机械脱水后的湿法乙炔电石渣中的一种或两者的混合物,使用时水分控制在4%~10%。

3. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述步骤1中污泥与电石渣的用量按干基计算质量比为1~3:7~9;机械脱水后半干状态的电石渣和污泥混合物的含水率为30%~60%;生物质粉末为1~10 mm。

4. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述步骤2中半干状态的电石渣和污泥混合物与生物质的用量的质量比为7~10:0~3,粘结剂的用量为半干电石渣与污泥/生物质混合后总质量的5%-10%,发酵剂的用量为半干电石渣与污泥/生物质混合后总质量的0~1%。

5. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述步骤2中的生物质为K、Na碱金属含量较高的玉米秸秆、玉米芯、高粱秸秆中的一种或至少两种的混合;粘结剂为发酵生物质、快干型高铝水泥、煤沥青、石油沥青及其残渣中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述步骤3中闷料发酵的条件为,利用循环流化床锅炉烟道除尘器前100 °C~150 °C的烟气对发酵池进行加热,控制发酵池内温度为20 °C~30 °C,发酵时间为2天。

7. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述步骤4中混合物的干燥方式为,利用循环流化床锅炉烟道除尘器前100 °C~150 °C的烟气余热进行干燥,干燥后混合物中的含水率为25%~35%。

8. 根据权利要求1所述的一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂的应用,其特征在于:所述球形颗粒自然风干后水分控制在5 %~10 %。

一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及循环流化床锅炉低负荷运行时炉内同步脱硫脱硝领域,具体是一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着风电、水电、太阳能发电等清洁能源技术的快速发展和国家对新型清洁能源的大力支持,新能源在电网中的比例逐渐扩大,对火力发电调峰的需求也逐渐升高。在循环流化床锅炉深度调峰低负荷运行时,由于炉内烟气温度降低至 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$,使得SNCR偏离 $850^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 的最佳反应温度区间,脱硝效率降低,氨逃逸增加,对后续SCR催化剂产生毒害作用,进一步影响 NO_x 的脱除效率。因此,寻找更加合适、经济、高效的脱硝方法具有重要的意义。

[0003] 而在电石水解制乙炔的过程中产生的大量以氢氧化钙为主的电石渣废料的堆存,农业生产过程中大量玉米芯、玉米秸秆生物质的堆存和就地焚烧,以及城市生活污水处理过程中产生的大量活性污泥的堆存,都造成严重的环境危害和资源浪费。目前已有大量应用将电石渣作为炉内固硫剂使用,但是在使用过程中由于电石渣粒径过小,容易被烟气携带逃逸,从而导致钙硫比过高,钙利用率过低。并且在炉内固硫过程中,电石渣中的主要成分氢氧化钙与 SO_2 反应生成致密的 CaSO_4 外壳,包裹在电石渣颗粒表面,阻碍了内部有效氢氧化钙的继续反应,进一步降低钙利用率,使得固硫率降低。并且电石渣和活性污泥含水量很高,脱水困难,单独对其脱水进行资源化利用能耗成本较高。因此,需要对电石渣作为炉内固硫剂的使用方式进行进一步的优化,并提出一种生物质、污泥固体废弃物资源化利用的途径。

[0004] 专利CN201710667316公开了一种电石渣处理工艺及系统,通过在初步干燥的电石渣中加入干燥粉料以进一步降低电石渣的含水量,消除了电石渣粘结成块的问题,起到快速除水的效果;专利CN201810461190公开了一种基于生物质调质的电石渣复合钙基脱硫剂及其制备方法,利用生物质和湿电石渣混合造粒,对电石渣进行调质,制成复合钙基脱硫剂,改善电石渣的脱硫性能;专利CN201721222938公开了一种综合处理垃圾与电石渣的系统,该技术对垃圾和电石渣所成混合球团进行共热解,得到的高温油气产品与压滤后电石渣进行直接接触,实现干燥电石渣,同时去除热解油气中的焦油、灰尘及 CO_2 ,获得高品质合成气;专利CN200810068715公开了一种电石渣制备不同晶形微细和超细碳酸钙的方法,利用电石渣中的氢氧化钙成分,生产附加值高的不同晶形微细和超细碳酸钙产品;专利CN201110164225公开了一种用电石渣生产脱硫剂的方法,将电石渣进行除杂后干燥制成脱硫剂干粉。专利CN201911115755公开了一种循环流化床锅炉脱硫用电石渣改性剂、改性电石渣及其制备方法,在电石渣中加入由粘结剂、分散剂以及含铈稀土催化剂组成的改性剂,以提高锅炉效率并降低受热面管材的磨损;专利CN201010243103公开了一种利用电石渣制备干法脱硫剂的方法与装置,将电石渣与生石灰粉预混合得固体混合物,再进行电石渣适度调整和生石灰消化,得到消石灰粉。目前众多学者将电石渣制成干法或湿法固硫剂,主要

是对电石渣进行了除杂提纯和粒径筛选,工艺复杂且成本较高,且仅作为一种固硫剂使用,功能较为单一。

[0005] 综上所述,有必要对现有电石渣利用的不足进行改善,并进一步提高对电石渣和其他多种固废的资源化利用水平。

发明内容

[0006] 针对上述问题本发明提供了一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂及其制备方法与应用,利用电石渣、生物质和污泥各有的特殊性质,将其混合成型,制成一种可以用于炉内同时脱硫脱硝的产品,以解决现有炉内脱硫、低负荷运行脱硝、固体废弃物利用等多方面的问题。

[0007] 为了达到上述目的,本发明采用了下列技术方案:

[0008] 一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂,通过包括以下步骤的方法得到:

[0009] 步骤1,将电石渣和污泥混合后进行机械脱水,制成半干状态的电石渣和污泥混合物,并对生物质进行破碎形成生物质粉末;

[0010] 步骤2,将生物质粉末和步骤1中的混合物再次进行混合,并加入粘结剂和发酵剂,在搅拌池中将其搅拌均匀,获得混合物;

[0011] 步骤3,将步骤2中搅拌均匀的混合物进行闷料发酵;

[0012] 步骤4,将步骤3中发酵后的混合物进行干燥;

[0013] 步骤5,将干燥后的混合物放入螺旋挤压机中挤压成柱状,并对柱状混合物进行切割滚圆,获得球形颗粒;

[0014] 步骤6,将滚圆成型的球形颗粒进行自然风干,制得炉内同步脱硫脱硝剂。

[0015] 进一步,所述步骤1中的电石渣为干法乙炔电石渣、机械脱水后的湿法乙炔电石渣中的一种或两者的混合物,使用时水分控制在4%~10%。

[0016] 进一步,所述步骤1中污泥与电石渣的用量按干基计算质量比为1~3:7~9。

[0017] 进一步,所述步骤1中机械脱水后半干状态的电石渣和污泥的含水率为30%~60%;生物质粉末为1~10mm。

[0018] 进一步,所述步骤2中半干状态的电石渣和污泥混合物与生物质的用量的质量比为7~10:0~3,粘结剂的用量为半干电石渣与污泥/生物质混合后总质量的5%-10%,发酵剂的用量为半干电石渣与污泥/生物质混合后总质量的0~1%。

[0019] 进一步,所述步骤2中的生物质为K、Na碱金属含量较高的玉米秸秆、玉米芯、高粱秸秆中的一种或至少两种的混合;粘结剂为发酵生物质、快干型高铝水泥、煤沥青、石油沥青及其残渣的任意一种。

[0020] 进一步,所述步骤3中闷料发酵的条件为,利用循环流化床锅炉烟道除尘器前100℃~150℃的烟气对发酵池进行加热,控制发酵池内温度为20℃~30℃,发酵时间为2天。

[0021] 进一步,所述步骤4中混合物的干燥方式为,利用循环流化床锅炉烟道除尘器前100℃~150℃的烟气余热进行干燥,干燥后混合物中的含水率为25%~35%。

[0022] 进一步,所述步骤5中,挤压出的柱状混合物直径为1.5mm~5mm;对柱状混合物进行切割滚圆的具体过程为按照间隔5mm~10mm的宽度对柱状混合物进行切割成段,随后将段状物放入滚圆机中滚圆成球形颗粒。

[0023] 进一步,所述步骤6中,滚圆成型的球形颗粒自然风干后水分控制在5%~10%。

[0024] 本发明提供一种固废基炉内同步脱硫脱硝剂用于循环流化床锅炉炉内同步脱硫脱硝的应用。

[0025] 进一步,固废基炉内同步脱硫脱硝剂颗粒风干后入炉使用时,需要对锅炉进行改造,将上二次风位置抬高,以进一步强化炉内的贫氧气氛,此时炉膛下部密相区氧浓度进一步降低,焦炭和挥发分对NO_x的还原能力也增强。随后同步脱硫脱硝剂由下二次风口进入,此位置氧浓度为1%~3%,此时同步脱硫脱硝颗粒中的生物质和污泥热解产生大量挥发分和焦炭,并在颗粒内部形成丰富的孔结构,有利于SO₂和NO_x在焦炭表面的吸附,促进NO_x还原,以及电石渣与SO₂气固反应,有效降低炉内SO₂和NO_x的浓度。

[0026] 与现有技术相比本发明具有以下优点:

[0027] (1) 本发明解决了电石渣、生物质、污泥多种固废因长期堆存或处理不当造成的环境污染问题;

[0028] (2) 本发明利用电石渣和污泥中难脱除的水分进行成型,很大程度上利用了电石渣及污泥中的水分,并利用电厂部分烟气余热对其进行干燥,解决了机械脱水后污泥中水分仍然过高的问题,并且在混合成型过程中节约了大量的清洁水资源;

[0029] (3) 本发明将同步脱硫脱硝剂制成粒径为3mm~5mm的颗粒,解决了电石渣炉内固硫时由于粒径过小容易逃逸,利用率低的问题;

[0030] (4) 本发明由于电石渣、生物质和污泥的存在,在炉内低氧浓度下会热解产生大量挥发分并形成生物质焦或污泥焦,并在同步脱硫脱硝剂上形成丰富的孔隙,因此,该发明中的电石渣可以进行固硫,挥发分和焦炭的存在可以对NO_x进行还原,且多孔颗粒可以对SO₂和NO_x进行吸附,使其起到同步脱硫脱硝的作用;

[0031] (5) 本发明在低负荷时500℃~800℃的低温区和满负荷时800℃~900℃的高温区均有较高的脱硫脱硝能力,减轻了循环流化床低负荷运行时NO_x控制压力,减少了SNCR的喷氨量以及氨逃逸造成的后续SCR催化剂中毒失活现象的产生。

附图说明

[0032] 图1为本发明提供的固废基炉内同步脱硫脱硝剂的制备方法及应用示意图;

[0033] 图2为某火电厂循环流化床锅炉炉内固硫剂电石渣的粒径分布图;

[0034] 图3为实验室条件下电石渣与污泥混合制成的同步脱硫脱硝剂的同时脱硫、脱硝效率实验结果。

具体实施方式

[0035] 下面结合本发明实施例和附图,对本发明实施例中的技术方案进行具体、详细的说明。应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干变型和改进,这些也应视为属于本发明的保护范围。

[0036] 实施例1

[0037] 参考图1,固废基炉内同步脱硫脱硝剂的制备方法及应用,包括如下步骤:

[0038] 步骤1,将机械脱水后含水量5%的电石渣和污泥,按质量比7:3混合后进行机械脱水,制成含水量为40%的半干状态的电石渣和污泥混合物,并将生物质破碎成粒径为2mm的

生物质粉末；

[0039] 步骤2,将步骤1中的生物质粉末和混合物再次按照质量比2:8进行混合,并加入占混合物总质量5%的快干型高铝水泥粘结剂和占混合物总质量0.5%的发酵剂,在搅拌池中将其搅拌均匀,获得混合物;

[0040] 步骤3,将步骤2中搅拌均匀的混合物进行闷料发酵,发酵条件为利用循环流化床锅炉烟道除尘器前130℃的烟气对发酵池进行加热,控制发酵池内温度为30℃,发酵时间为2天;

[0041] 步骤4,将步骤3中发酵后的混合物利用循环流化床锅炉烟道除尘器前130℃的烟气余热进行干燥,干燥后混合物中的含水率为25%;

[0042] 步骤5,将干燥后的混合物放入螺旋挤压机中挤压成直径为3mm的柱状,并对柱状混合物按照间隔5mm的宽度进行切割、滚圆,获得球形颗粒;

[0043] 步骤6,将滚圆成型的球形颗粒进行自然风干,自然风干后水分控制在5%,制得炉内同步脱硫脱硝剂。

[0044] 应用具体过程为,先将循环流化床锅炉上二次风位置抬高,将固废基炉内同步脱硫脱硝剂由循环流化床锅炉下二次风口送入循环流化床锅炉,进行同步脱硫脱硝。

[0045] 实施例2

[0046] 固废基炉内同步脱硫脱硝剂的制备

[0047] 取半干状态下的污泥10g,半干状态下的电石渣90g进行混合,并加入5g的快干型高铝水泥和0.5g的发酵剂,将混合物在搅拌池中混合均匀;随后利用循环流化床锅炉烟道除尘器前100℃~150℃的部分烟气余热将搅拌均匀的混合物加热至30℃进行闷料发酵2天,并在发酵后再次利用该烟气的部分余热对混合物进行干燥,将干燥后的水分控制在25%~35%。随后将混合物放入螺旋挤压机中挤出直径为1.5mm~5mm的柱状,并按照间隔5mm~10mm的宽度将柱状混合物进行切割,并将段状物放入滚圆机中滚圆成球形颗粒。将滚圆成型的颗粒进行自然风干,风干后水分控制在5%,制得炉内同步脱硫脱硝剂。

[0048] 实施例3

[0049] 本发明固废基炉内同步脱硫脱硝剂的使用

[0050] 同步脱硫脱硝剂入炉使用时需要对锅炉进行改造,将上二次风位置抬高,以进一步强化炉内的贫氧气氛,此时炉膛下部密相区氧浓度进一步降低,焦炭和挥发分对NO_x的还原能力也增强。随后同步脱硫脱硝剂由下二次风口进入,此位置氧浓度为1%~3%,此时同步脱硫脱硝颗粒中的生物质和污泥热解产生大量挥发分和焦炭,并在颗粒内部形成丰富的孔结构。且此处SO₂已生成,有利于缩短SO₂浓度降低的响应时间。丰富的孔结构强化焦炭表面吸附SO₂和NO_x,促进焦炭还原NO_x以及电石渣与SO₂的气固反应,高效降低炉内SO₂和NO_x的浓度。

[0051] 实施例4

[0052] 固废基炉内同步脱硫脱硝剂的制备

[0053] 取机械脱水后半干状态的电石渣和污泥混合物70g和长度为1~10mm的秸秆粉末30g,进行混合,并加入10g的煤沥青和1g的发酵剂,在搅拌池中将其搅拌均匀;将搅拌均匀的混合物在100℃~150℃的烟气余热下进行恒温闷料发酵,发酵池温度控制在20℃,发酵时间为2天;将发酵后的混合物在100℃~150℃的烟气余热下进行干燥,将干燥后的水分控

制在25%~35%；将干燥后的混合物放入螺旋挤压机中挤压成直径为1.5mm~3mm的条状，并将条状混合物切割成5mm~10mm的小段，将切割好的小段混合物放入滚圆机中进行滚圆造粒；将滚圆成型的颗粒进行自然风干，风干水分至9%，制得炉内同步脱硫脱硝剂。制得的炉内同步脱硫脱硝剂由循环流化床锅炉下二次风口进入循环流化床锅炉炉内进行同步脱硫脱硝。

[0054] 实施例5

[0055] 在实验室对某火电厂循环流化床锅炉炉内固硫剂电石渣粒径进行分析，结果如图2所示。分析表明，电石渣的粒径中位径 $D_{50}=43\mu\text{m}$ ，且 $D_{90}=104\mu\text{m}$ ，粒径过小，明显小于3mm~5mm的最佳入炉粒径，导致炉内固硫过程中容易逃逸造成钙利用率过低。

[0056] 实施例6

[0057] 实验室条件下电石渣与污泥混合制成的同步脱硫脱硝剂的同时脱硫脱硝效率实验

[0058] 步骤1，取干基状态下的污泥20g和电石渣80g；

[0059] 步骤2，将污泥和电石渣进行混合，并加入40ml去离子水、5g粘结剂和0.8g的发酵剂，在搅拌池中将其搅拌均匀；

[0060] 步骤3，将步骤2中搅拌均匀的混合物在105℃烘箱中进行发酵、干燥，干燥至水分为23%；

[0061] 步骤4，将干燥后的混合物放入螺旋挤压机中挤压成直径为1.5mm~3mm的条状，并将条状混合物切割成5mm~10mm的小段，将切割好的小段混合物放入滚圆机中进行滚圆造粒；

[0062] 步骤5，将滚圆成型的颗粒进行自然风干，风干水分至10%，制得炉内同步脱硫脱硝剂。

[0063] 取3g制得的同步脱硫脱硝剂置于700℃卧式管式炉中，通入模拟烟气，烟气中 SO_2 、NO和 O_2 的体积分数分别为：0.3%、0.07%和1%， N_2 为平衡气，利用烟气分析仪对管式炉出口烟气进行实时测量，得到该同步脱硫脱硝剂可以将 SO_2 和NO浓度均降低50%~60%，且脱硫脱硝持续时间为1h~2h。

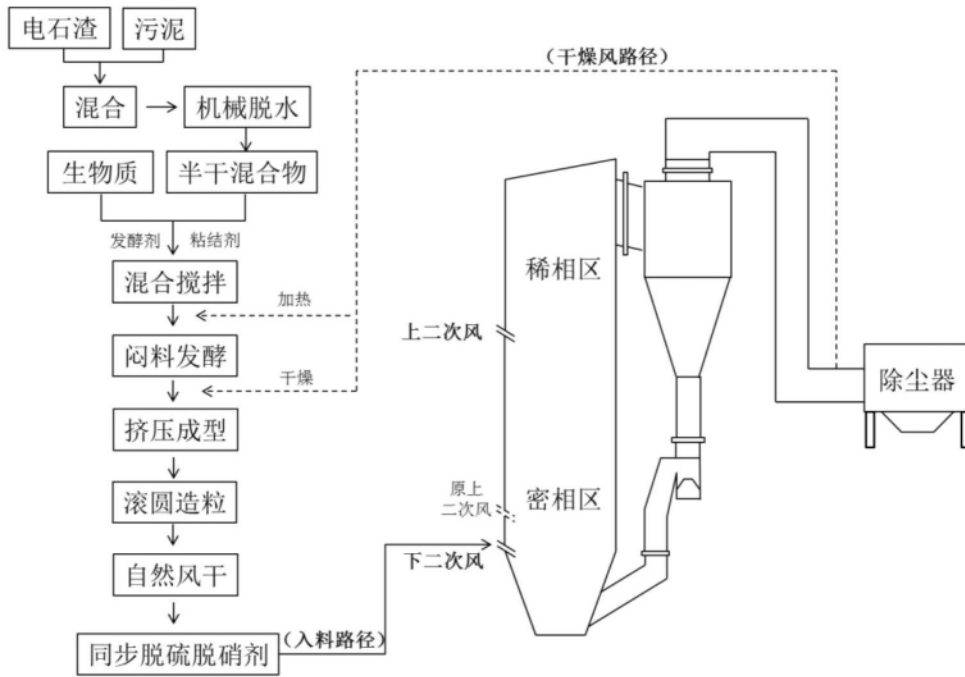


图1

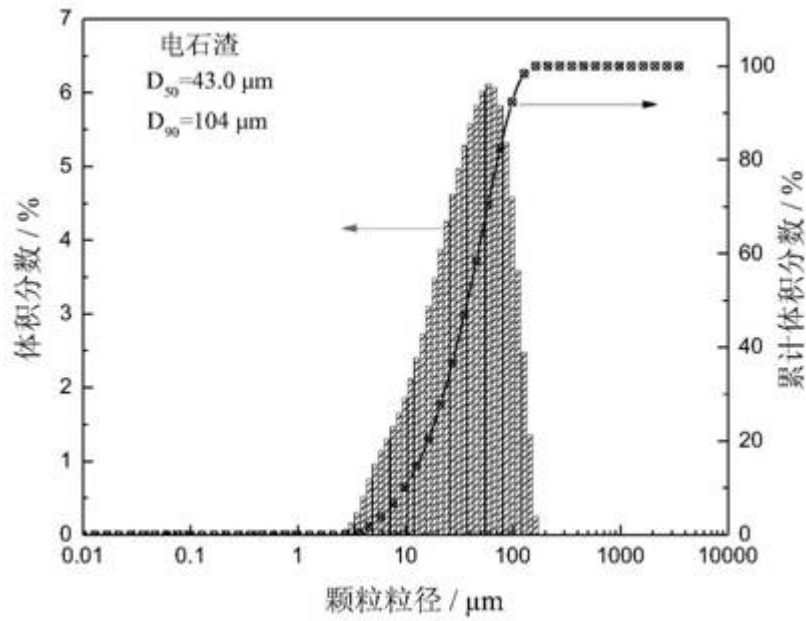


图2

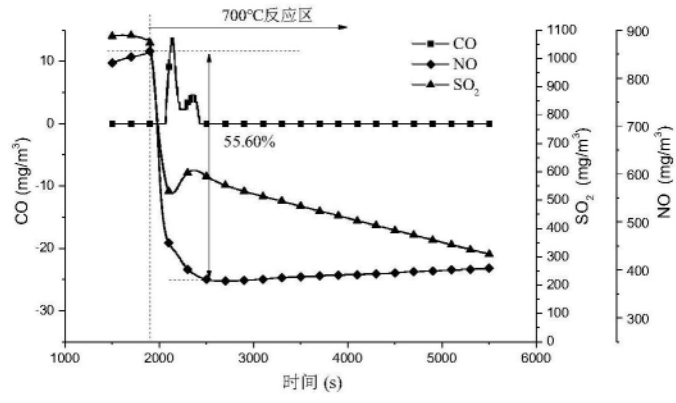


图3