



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109224820 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201811338782.4

(22)申请日 2018.11.12

(71)申请人 实友化工(扬州)有限公司

地址 211900 江苏省扬州市仪征市扬州化学工业园区中央大道8号

(72)发明人 郑永耀

(74)专利代理机构 南京聚匠知识产权代理有限公司 32339

代理人 沈菊

(51)Int.Cl.

B01D 53/78(2006.01)

B01D 53/76(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法

(57)摘要

本发明属于环境保护技术领域,尤其涉及一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,包括以下步骤:首先向锅炉烟道喷入氧气,当锅炉烟道温度下降至200-250℃时,然后向锅炉烟道喷入臭氧,臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应得到 $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3$ 与 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的混合气体;把混合气体从脱硝吸收塔的底部送入脱硝吸收塔中,然后向脱硝吸收塔的塔釜中添加吸收液,利用循环泵把吸收液打入脱硝吸收塔的上部,进行喷淋循环吸收,对混合气体进行脱硝;脱硝后的烟气经烟囱排出。脱硝率高,大大减少大气污染,实现烟气的无害化处理,完全满足现行排放标准。

1. 一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 首先向锅炉烟道喷入氧气,当锅炉烟道中的烟气温度下降至200-250℃时,然后向锅炉烟道喷入臭氧,臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应得到 $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ 与 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的混合气体;

(2) 把混合气体从脱硝吸收塔的底部送入脱硝吸收塔中,向脱硝吸收塔的塔釜中加入吸收液,利用循环泵把吸收液打入脱硝吸收塔的上部,进行喷淋循环吸收,对混合气体进行脱硝处理;

(3) 脱硝后的烟气经烟囱进行排放。

2. 根据权利要求1所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:所述氧气与臭氧的体积比是1:20-50。

3. 根据权利要求2所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:所述氧化反应的反应时间为0.2-0.6s。

4. 根据权利要求1所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:所述臭氧的摩尔量是一氧化氮摩尔量的0.5-2.5倍。

5. 根据权利要求1所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:所述吸收液与混合气体的体积比是1:500-1000。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:所述吸收液的制备方法包括如下步骤:在去离子水中加入亚硫酸镁,亚硫酸镁溶解完全后加入高锰酸钾,超声20-30min后,静置10-20min后得吸收液。

7. 根据权利要求6所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:所述亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1-1.3。

8. 根据权利要求6所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:去离子水的温度是80-100℃。

9. 根据权利要求6所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,其特征在于:高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:100-500。

## 一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术领域,尤其涉及一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法。

### 背景技术

[0002] 烟气脱硝的主要方法有选择性催化还原技术(SCR)、选择性非催化还原技术(SNCR)、湿法络合吸收技术、氧化-吸收技术等。SCR是目前最常用的脱硝方法,该技术虽然脱硝效率高,但是基础投资、运行费用昂贵。此外,该技术对中、高硫煤的适应性差,烟气中的硫组分可降低催化剂寿命,而我国产的煤含硫量普遍较高。因此,从我国目前的国情来看,SCR技术难以在国内大力推广。

[0003] 为了开发经济可行的烟气脱硝技术,各种氧化-吸收脱硝技术相继被提出。它们是利用气相或液相氧化方法将烟气氮氧化物 $\text{NO}_x$ 中溶解度较小的一氧化氮 $\text{NO}$ 氧化成二氧化氮 $\text{NO}_2$ 、五氧化二氮 $\text{N}_2\text{O}_5$ 等,然后再用碱性、氧化性或者还原性的吸收液将其吸收。与SCR技术相比,氧化-吸收脱硝技术的投资、运行费用较低,脱硝效率高,对煤种的适应性较好,可应用于各种规模的锅炉。

[0004] 公开号为CN1768902的中国发明专利说明书分别公开了一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法。其将碱液作为吸收剂,吸收经过一定程度氧化的氮氧化物,主要思路是利用臭氧 $\text{O}_3$ 、液相强氧化剂或催化氧化手段将一氧化氮部分或全部氧化成二氧化氮时,吸收剂对 $\text{NO}$ 吸收的效率低且存在投资运行费用较高、工艺复杂,故应用仍受到一定的限制,不符合实际需求。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服在脱硝技术中吸收剂对 $\text{NO}$ 吸收的效率低的缺陷,提供一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法。

[0006] 一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 首先向锅炉烟道喷入氧气,当锅炉烟道中的烟气温度的下降至 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 时,然后向锅炉烟道喷入臭氧,臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应得到 $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3$ 与 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的混合气体;向锅炉烟道喷入氧气 $\text{O}_2$ ,一方面可以降温锅炉烟道,另一方面稀释烟道中的一氧化氮,降低一氧化氮浓度,氧气与臭氧混合,有利于氮氧化物与臭氧充分反应,有利于高效氧化烟道中的一氧化氮,提高脱硝率,有利于减少大气污染;

[0008] (2) 把混合气体从脱硝吸收塔的底部送入脱硝吸收塔中,向脱硝吸收塔的塔釜中添加吸收液,利用循环泵把吸收液打入脱硝吸收塔的上部,进行喷淋循环吸收,对混合气体进行脱硝处理;

[0009] (3) 脱硝后的烟气经烟囱进行排放;

[0010] 优选地,所述氧气与臭氧的体积比是 $1:20\sim 50$ 。

[0011] 优选地,所述氧化反应的反应时间为 $0.2\sim 0.6\text{s}$ 。氧化反应的反应时间短,大大提高脱硝效率。

- [0012] 优选地,所述臭氧的摩尔量是一氧化氮摩尔量的0.5-2.5倍。
- [0013] 优选地,所述吸收液与混合气体体积比是1:500-1000。
- [0014] 优选地,所述吸收液的制备方法包括如下步骤:在去离子水中加入亚硫酸镁,亚硫酸镁溶解完全后加入高锰酸钾,超声20-30min后,静置10-20min后得吸收液。
- [0015] 优选地,所述亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1-1.3。在吸收剂-水中加入亚硫酸镁、高锰酸钾,使亚硫酸镁、高锰酸钾与臭氧协同作用,高效地氧化烟气中的NO。
- [0016] 优选地,去离子水的温度是80-100℃。
- [0017] 优选地,高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:100-500。
- [0018] 本发明同现有技术相比的有益效果是:
- [0019] 1、本发明在吸收剂(即去离子水)中加入亚硫酸镁与高锰酸钾,使亚硫酸镁与高锰酸钾与臭氧协同作用,高效地氧化烟气中的NO,对NO吸收的效率,获得90%以上的脱硝率。
- [0020] 2、本发明的首先喷入氧气O<sub>2</sub>,一方面可以降温锅炉烟道,另一方面稀释烟道中的一氧化氮,降低一氧化氮浓度,氧气与臭氧混合,有利于氮氧化物与臭氧充分反应,有利于高效氧化烟道中的一氧化氮,提高脱硝率,大大减少大气污染。
- [0021] 3、本发明的脱硝方法时间短,脱硝方法简单、投资低、运行成本低,适于处理含有氮氧化物的烟气,实现烟气的无害化处理,完全满足现行排放标准。

## 具体实施方式

- [0022] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。
- [0023] 本发明的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,包括以下步骤:
- [0024] (1) 首先向锅炉烟道喷入氧气,当锅炉烟道中的烟气温度下降至200-250℃时,然后向锅炉烟道喷入臭氧,臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.2-0.6s,得到NO<sub>2</sub>,NO<sub>3</sub>与N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的混合气体,氧气与臭氧的体积比是1:20-50,臭氧的摩尔量是一氧化氮摩尔量的0.5-2.5倍;
- [0025] (2) 把混合气体从脱硝吸收塔的底部送入脱硝吸收塔中,向脱硝吸收塔的塔釜中加入吸收液,利用循环泵把吸收液打入脱硝吸收塔的上部,进行喷淋循环吸收,对混合气体进行脱硝处理,吸收液与混合气体体积比是1:500-1000;
- [0026] (3) 脱硝后的烟气经烟囱进行排放。
- [0027] 吸收液的制备方法包括如下步骤:在80-100℃的去离子水中加入亚硫酸镁,亚硫酸镁溶解完全后加入高锰酸钾,超声20-30min后,静置10-20min后得吸收液。亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1-1.3。高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:100-500。
- [0028] 实施例1
- [0029] 利用本发明的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,在5m<sup>3</sup>/h规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气量5m<sup>3</sup>/h,烟气组分如下:O<sub>2</sub>为5%,NO为200ppm,其余为N<sub>2</sub>,锅炉烟道中的烟气温度是200℃,压力1个大气压。臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.2s,氧气与臭氧的体积比是1:20,臭氧的摩尔量是一氧化氮摩尔量的0.5倍,吸收液与混合气体体积比是:1:500。去离子水的温度100℃,亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1.3,高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:100,最终脱硝率是92%。

### [0030] 实施例2

[0031] 利用本发明的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,在 $5\text{m}^3/\text{h}$ 规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气量 $5\text{m}^3/\text{h}$ ,烟气组分如下: $\text{O}_2$ 为5%, $\text{NO}$ 为200ppm,其余为 $\text{N}_2$ ,锅炉烟道中的烟气温度是 $220^\circ\text{C}$ ,压力1个大气压。臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.4s,氧气与臭氧的体积比是1:35,臭氧的摩尔量是一氧化氮摩尔量的1.5倍,吸收液与混合气体体积比是1:800。去离子水的温度 $90^\circ\text{C}$ ,亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1.2,高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:300,最终脱硝率是94%。

### [0032] 实施例3

[0033] 利用本发明的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,在 $5\text{m}^3/\text{h}$ 规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气量 $5\text{m}^3/\text{h}$ ,烟气组分如下: $\text{O}_2$ 为5%, $\text{NO}$ 为200ppm,其余为 $\text{N}_2$ ,锅炉烟道中的烟气温度是 $250^\circ\text{C}$ ,压力1个大气压。臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.6s,氧气与臭氧的体积比是1:50,臭氧的摩尔量是一氧化氮摩尔量的2.5倍,吸收液与混合气体体积比是1:1000。去离子水的温度 $80^\circ\text{C}$ ,亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1,高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:500,最终脱硝率是95%。

### [0034] 对比例1

[0035] 对比例1的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 首先向锅炉烟道喷入氧气,当锅炉烟道中的烟气温度下降至 $200^\circ\text{C}$ 时,然后向锅炉烟道喷入臭氧,臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.2s,得到 $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3$ 与 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的混合气体,臭氧与一氧化氮的摩尔质量比是0.5,氧气与臭氧的体积比是1:20;

[0037] (2) 把混合气体从脱硝吸收塔的底部送入脱硝吸收塔中,然后向脱硝吸收塔的塔釜中加入吸收液,利用循环泵把吸收液打入脱硝吸收塔的上部,进行喷淋循环吸收,对混合气体进行脱硝;吸收液与混合气体体积比是1:500。吸收液是去离子水;

[0038] (3) 脱硝后的烟气经烟囱进行排放。

[0039] 利用上述臭氧氧化脱硝方法,在 $5\text{m}^3/\text{h}$ 规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气量 $5\text{m}^3/\text{h}$ ,烟气组分如下: $\text{O}_2$ 为5%, $\text{NO}$ 为200ppm,其余为 $\text{N}_2$ ,烟气温度 $200^\circ\text{C}$ ,压力1个大气压。臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.2s,氧气与臭氧的体积比是1:20,臭氧与一氧化氮的摩尔质量比是0.5,吸收液(去离子水)与混合气体体积比是1:500,最终脱硝率是43%。从本对比例1可以看出,当吸收液为去离子水时,脱硝率低。经过实施例1与对比1相比,可以看出当在吸收剂(去离子水)中加入亚硫酸镁与高锰酸钾,使亚硫酸镁与高锰酸钾与臭氧协同作用,高效地氧化烟气中的 $\text{NO}$ ,大大提高脱硝率,获得90%以上的脱硝率。

### [0040] 对比例2

[0041] 对比例2的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法,包括以下步骤:

[0042] (1) 首先当锅炉烟道中的烟气温度是 $200^\circ\text{C}$ 时,然后向锅炉烟道喷入臭氧,臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.2s,得到 $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3$ 与 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的混合气体,臭氧与一氧化氮的摩尔质量比是0.5,氧气与臭氧的体积比是1:20;

[0043] (2) 把混合气体从脱硝吸收塔的底部送入脱硝吸收塔中,然后向脱硝吸收塔的塔釜中加入吸收液,利用循环泵把吸收液打入脱硝吸收塔的上部,进行喷淋循环吸收,对混合气体进行脱硝;吸收液与混合气体体积比是1:500。吸收液是去离子水;

[0044] (3) 脱硝后的烟气经烟囱进行排放。

[0045] 吸收液的制备方法包括如下步骤：在100℃的去离子水中加入亚硫酸镁，亚硫酸镁溶解完全后加入高锰酸钾，超声30min后，静置20min后得吸收液。亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1.3。高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:100。

[0046] 利用上述臭氧氧化脱硝方法，在5m<sup>3</sup>/h规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气量5m<sup>3</sup>/h，烟气组分如下：O<sub>2</sub>为5%，NO为200ppm，其余为N<sub>2</sub>，锅炉烟道中的烟气温度是200℃，压力1个大气压。臭氧与烟道中的一氧化氮发生氧化反应0.2s，氧气与臭氧的体积比是1:20，臭氧与一氧化氮的摩尔质量比是0.5，吸收液与混合气体体积比是1:500，去离子水的温度100℃，亚硫酸镁与高锰酸钾的重量份数比是1:1.3，高锰酸钾与去离子水的重量份数比是1:100，最终脱硝率是49%。从对比比例2看出，当开始没有喷入氧气O<sub>2</sub>时，脱硝率低。经过实施例1与对比2相比，可以看出开始时喷入氧气O<sub>2</sub>，一方面可以降温锅炉烟道，另一方面稀释烟道中的一氧化氮，降低一氧化氮浓度，氧气与臭氧混合，氧气与臭氧的体积比是1:20-50，有利于氮氧化物与臭氧充分反应，有利于高效氧化烟道中的一氧化氮，大大提高脱硝率。

[0047] 以上仅是本发明的部分实施例而已，并非对本发明做任何形式上的限制，凡是依据本发明的技术实质对上述实施例作的任何简单的修改，等同变化与修饰，均属于本发明技术方案范围内。