



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103691278 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310683117. X

(22) 申请日 2013. 12. 13

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市学府路 301 号

(72) 发明人 刘杨先 潘剑锋 唐爱坤

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 卢亚丽

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/60 (2006. 01)

F23J 15/02 (2006. 01)

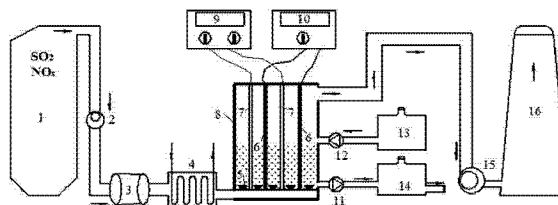
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统及方法

(57) 摘要

本发明公开了基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统及方法, 来自锅炉排放的烟气经过除尘器除尘后进入烟气温度调节器, 经过调温后的烟气进入声光耦合反应器; 来自新液系统的过硫酸铵溶液由循环泵通入声光耦合反应器, 过硫酸铵溶液在紫外光和超声波的耦合作用下释放强氧化性的过硫酸根自由基, 过硫酸根自由基氧化脱除烟气中的二氧化硫和氮氧化物。该方法能够高效脱除烟气中的二氧化硫和氮氧化物, 且脱除过程无二次污染, 是一种具有广阔应用前景的新型烟气净化系统。



1. 基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的方法,其特征在于:来自锅炉排放的烟气经过除尘器除尘后进入烟气温度调节器,经过调温后的烟气进入声光耦合反应器;来自新液系统的过硫酸铵溶液由循环泵通入声光耦合反应器,过硫酸铵溶液在紫外光和超声波的耦合作用下释放强氧化性的过硫酸根自由基,过硫酸根自由基氧化脱除烟气中的二氧化硫和氮氧化物。

2. 根据权利要求1所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的方法,其特征在于:声光耦合反应器入口的烟气温度不高于70℃,通入声光耦合反应器的溶液温度也不高于70℃。

3. 根据权利要求2所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的方法,其特征在于:声光耦合反应器内的紫外光辐射强度为 $15\mu\text{W}/\text{cm}^2$ - $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$,紫外线有效波长为120nm-280nm;超声波的有效频率范围为15KHz-100KHz,有效辐射强度为 $25\text{W}/\text{cm}^2$ - $200\text{W}/\text{cm}^2$ 。

4. 根据权利要求1所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的方法,其特征在于:声光耦合反应器的液气比为 $5\text{L}/\text{m}^3$ - $30\text{L}/\text{m}^3$,过硫酸铵的物质的量浓度在0.5mol/L-2.5mol/L之间,溶液的pH位于2.0-9.0之间,溶液温度为10℃-70℃。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的方法,其特征在于:来自锅炉烟气中的二氧化硫和氮氧化物的有效入口浓度范围分别为0ppm-8000ppm和0ppm-2500ppm。

6. 基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统,其特征在于:所述系统包括锅炉、除尘器、烟气温度调节器、声光耦合反应器、紫外灯和超声波控制系统、新液系统以及产物后处理系统;锅炉通过管道与除尘器入口连接,除尘器出口与声光耦合反应器的烟气入口连接;声光耦合反应器的液体入口与新液系统连通,声光耦合反应器上部设有反应后的烟气出口,烟气出口通过管道与烟囱连通,声光耦合反应器的底端侧部设有液体出口,液体出口与产物后处理系统连接。

7. 根据权利要求6所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统,其特征在于:声光耦合反应器内设有紫外灯管和超声波发射器,紫外灯管由紫外光控制系统控制,超声波发射器由超声波控制系统控制;紫外灯管和超声波发射器均与声光耦合反应器底面呈垂直布置;多根紫外灯管和超声波发射器在声光耦合反应器底面上呈同心圆布置,紫外灯管和超声波发射器相间布置在同一个圆周上;相邻同心圆之间距离相等,且最小间距应当不小于15cm,多根紫外灯管或超声波发射器分别均匀布置在不同直径的同心圆上,沿同一直径线布置,各相邻两直径线之间的中心角相同,取值为10-30度。

8. 根据权利要求6所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统,其特征在于:声光耦合反应器喷嘴布置在紫外灯管和超声波发射器两个相邻同心圆之间的等距同心圆上,多个喷嘴均匀布置在不同直径的同心圆上,沿同一直径线布置,各相邻两直径线之间的中心角相同,且中心角大小均是紫外灯管或超声波发射器布置中心角的2倍;喷嘴分布气泡的直径位于0.2毫米-3毫米之间。

9. 根据权利要求6所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统,其特征在于:紫外灯管外套有石英套管;超声波发射器可采用变幅杆式超声波发射器,所述的变幅杆式超声波发射器由耐腐蚀和耐高温的不锈钢或钛合金制成。

10. 根据权利要求6至9任一项所述的基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱 硫脱硝的系统,其特征在于:所述锅炉与除尘器之间的管道上设有第一引风机;声光耦合反应器的烟气出口与烟囱之间的管道上设有第二引风机。

基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃烧过程中烟气排放污染物的控制,尤其涉及一种基于声光耦合作用强化过硫酸铵的同时脱硫脱硝系统及方法。

背景技术

[0002] 工业化生产的燃烧过程中产生的硫氧化物和氮氧化物能够引起酸雨和光化学烟雾等环境污染问题。因此,研发有效的烟气脱硫脱硝方法是各国环保科技人员的重要任务之一。近些年来,尽管人们开发了大量的烟气脱硫脱硝技术,但由于人类认识过程的局限性和科学技术发展的渐进性,现有的各种脱硫脱硝技术在研发当初仅针对单一污染物为脱除目标,一般无法实现烟气多污染物的同时脱除。例如,目前应用较多的烟气脱硫脱硝技术主要为湿法石灰石-石膏法烟气脱硫技术和氨选择性催化还原法。这两种方法虽然可以分别单独脱硫脱硝,但均无法在一个反应器内实现同时脱除。两种工艺的联合叠加使用虽然可以实现同时脱硫脱硝,但同时也造成整个系统复杂,占地面积大,投资和运行成本高等不足。

[0003] 综上所述,如果能够在在一个反应器内将硫氧化物和氮氧化物实现同时脱除,则有望大大降低系统的复杂性和占地面积,减少系统的投资与运行费用。湿法烟气净化技术是一种传统的烟气处理技术,具有初投资小、工艺流程简单和易于实现多污染物同时脱除等特点,是一种具有良好开发和应用前景的烟气净化技术,但传统的湿法烟气净化技术的研究却一直相对缓慢,其主要原因就在于烟气氮氧化物中含有 90% 以上难溶的 NO。由双膜理论可知,气相分子必须首先由气态经传质和扩散过程溶入液相,然后才能发生化学反应固定到吸收液中,而 NO 难溶的特性使得其在液相的吸收传质阻力大大增加,仅通过调控吸收液 pH 和温度的方法难以显著提高 NO 在液相的溶解度,这一特性造成了传统的湿法脱硫脱硝技术普遍存在脱硫效率高,但脱硝效率低等不足,实际上无法实现真正的同时脱硫脱硝。因此,寻找能够将 NO 快速转化为易溶形态的有效方法是解决该问题的关键之一。

发明内容

[0004] 本发明公开了一种基于声光耦合作用强化过硫酸铵的同时脱硫脱硝的系统及方法,利用超声波和紫外光耦合作用活化过硫酸铵,并释放具有强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)同时氧化脱除烟气中的 SO_2 和 NO_x 。氧化产物经过产物后处理系统处理后实现资源化利用。该方法能够同时脱除燃煤烟气多种污染物,且脱除产物可资源化利用,是一种具有广阔应用前景的新型烟气净化系统。

[0005] 为实现以上目的,本发明采用的实施方案如下:

[0006] 基于声光耦合作用强化过硫酸铵的脱硫脱硝的方法,来自锅炉排放的烟气经过除尘器除尘后进入烟气温度调节器,经过调温后的烟气进入声光耦合反应器;来自新液系统的过硫酸铵溶液由循环泵通入声光耦合反应器,过硫酸铵溶液在紫外光和超声波的耦合作用下释放强氧化性的过硫酸根自由基,过硫酸根自由基氧化脱除烟气中的二氧化硫和氮氧

化物。

[0007] 声光耦合反应器入口的烟气温度不高于 70℃，通入声光耦合反应器的溶液温度也不高于 70℃，

[0008] 声光耦合反应器内的紫外光辐射强度为 15-100，紫外线有效波长为 120nm-280nm；超声波的有效频率范围为 15KHz-100KHz，有效辐射强度为 25-200。

[0009] 声光耦合反应器的液气比为 5L/m³-30L/m³，过硫酸铵的物质的量浓度在 0.5mol/L-2.5mol/L 之间，溶液的 pH 位于 2.0-9.0 之间，溶液温度为 10℃-70℃。

[0010] 来自锅炉烟气中的二氧化硫和氮氧化物的有效入口浓度范围分别为 0ppm-8000ppm 和 0ppm-2500ppm。

[0011] 所述系统包括锅炉、除尘器、烟气温度调节器、声光耦合反应器、紫外灯和超声波控制系统、新液系统以及产物后处理系统；锅炉通过管道与除尘器入口连接，除尘器出口与声光耦合反应器的烟气入口连接；声光耦合反应器的液体入口与新液系统连通，声光耦合反应器上部设有反应后的烟气出口，烟气出口通过管道与烟囱连通，声光耦合反应器的底端侧部设有液体出口，液体出口与产物后处理系统连接。

[0012] 声光耦合反应器内设有紫外灯管和超声波发射器，且紫外灯管和超声波发射器均与声光耦合反应器底面呈垂直布置；紫外灯管由紫外光控制系统控制，超声波发射器由超声波控制系统控制；设置多根紫外灯管和超声波发射器时，多根紫外灯管和超声波发射器在声光耦合反应器底面上呈同心圆布置，紫外灯管和超声波发射器相间布置在同一个圆周上；相邻同心圆之间距离相等，且最小间距应当不小于 15cm，多根紫外灯管或超声波发射器分别均匀布置在不同直径的同心圆上，沿同一直径线布置，各相邻两直径线之间的中心角相同，取值为 10-30 度。

[0013] 声光耦合反应器喷嘴布置在紫外灯管和超声波发射器两个相邻同心圆之间的等距同心圆上，多个喷嘴均匀布置在不同直径的同心圆上，沿同一直径线布置，各相邻两直径线之间的中心角相同，且中心角大小均是紫外灯管或超声波发射器布置中心角的 2 倍；喷嘴分布气泡的直径位于 0.2 毫米-3 毫米之间，气泡太大则脱除效率低，太小则流体流动阻力大，能耗高。

[0014] 紫外灯管外应当套有石英套管；超声波发射器可采用变幅杆式超声波发射器，所述的变幅杆式超声波发射器由耐腐蚀和耐高温的不锈钢或钛合金制成。

[0015] 所述锅炉与除尘器之间的管道上设有第一引风机；声光耦合反应器的烟气出口与烟囱之间的管道上设有第二引风机。

[0016] 本发明系统的反应过程原理：

[0017] 1、声光耦合作用活化过硫酸铵首先是释放了具有强氧化性的硫酸根自由基，具体过程可用如下的化学反应(1)和(2)表示：

[0018]



[0019]

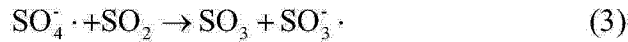


[0020] 2、产生的强氧化性的硫酸根自由基可将烟气中的 SO₂ 和 NO_x 氧化生成硫酸铵和硝酸铵混合溶液，从而达到脱除目的：

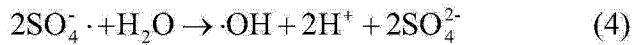
[0021]



[0022]



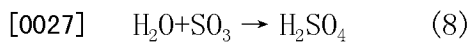
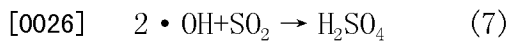
[0023]



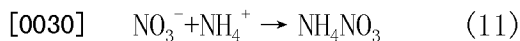
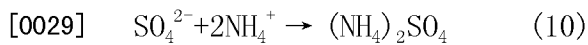
[0024]



[0025]



[0028]



[0031] 3、反应产生的硫酸铵与硝酸铵混合溶液可作为工业原料回收利用(例如通过提纯和结晶来制取肥料),整个同时脱硫脱硝过程无二次污染。

[0032] 本发明的优点及显著效果:

[0033] 与发明专利 201010296492.5 相比,本发明采用的过硫酸铵氧化剂的价格与发明专利 201010296492.5 中采用的双氧水价格相当,但过硫酸铵是固体氧化剂,其在运输和储存安全性以及经济性方面比液体氧化剂具有巨大优势。另外,以液相过氧化氢(工业级过氧化氢的质量分数一般为 27.5%,含有大量的水分)为氧化剂的反应产物的后处理需要耗费大量的能量来浓缩液体,后处理成本大大增加。而本发明所述的一种基于声光耦合作用强化过硫酸铵的同时脱硫脱硝装置及系统,其最终脱除产物主要是浓硫酸铵和浓硝酸铵,产物浓度较高,后处理成本低,且产物利用范围广泛,具有更好的应用前景。

附图说明

[0034] 图 1 声光耦合作用活化过硫酸铵同时脱硫脱硝的电子自旋共振(ESR)光谱图。

[0035] 图 2 是本发明系统的工艺流程图。

[0036] 图 3 是本发明中声光耦合反应器内紫外灯管、超声波发射器和喷嘴布置的平面示意图。

具体实施方式

[0037] 如图 2 所示,来自锅炉 1 中含有一定浓度二氧化硫和氮氧化物的烟气由第一引风机 2 引入除尘器 3,除尘后的烟气进入温度调节器 4,经过温度调节后的烟气由喷嘴 5 喷入声光耦合反应器 8。声光耦合反应器 8 内的过硫酸铵在紫外灯管 7 和超声波发射器 6 的耦合作用下激发分解为硫酸根自由基。烟气中的二氧化硫和氮氧化物与溶液中的过硫酸根自

由基发生氧化反应并产生硫酸铵和硝酸铵。经过洗涤后的烟气由引风机 15 牵引进入烟囱 16 并排入大气。

[0038] 紫外光的波长和辐射强度由紫外光控制系统 9 调节控制,而超声波的频率和辐射强度则由超声波控制系统 10 调节控制。反应过程消耗的过硫酸铵由新液系统 13 经过第一循环泵 12 打入声光耦合反应器 8。反应后产生的硫酸铵和硝酸铵混合溶液由第二循环泵 11 打入产物后处理系统 14,经过一系列后处理后可制备硫酸铵和硝酸铵等工业产品。该方法能够利用紫外光和超声波的耦合作用活化过硫酸铵高效同时脱硫脱硝,且脱除过程无二次污染,是一种具有良好应用前景的烟气净化系统。

[0039] 如图 3 所示,声光耦合反应器 8 内设有紫外灯管 7 和超声波发射器 6,且紫外灯管 7 和超声波发射器 6 均与声光耦合反应器 8 底面呈垂直布置;设置多根紫外灯管和超声波发射器时,多根紫外灯管和超声波发射器在声光耦合反应器底面上呈同心圆布置,紫外灯管和超声波发射器相间布置在同一个圆周上;m-紫外灯管或超声波发射器的径向间距,相邻同心圆之间径向间距相等,且最小间距应当不小于 15cm。多根紫外灯管或超声波发射器分别均匀布置在不同直径的同心圆上,沿同一直径线布置,n-紫外灯管或超声波发射器布置的中心角,各相邻两直径线之间的中心角相同,取值为 10-30 度。

[0040] 声光耦合反应器 8 的喷嘴 5 布置在紫外灯管和超声波发射器两个相邻同心圆之间的等距同心圆上,多个喷嘴均匀布置在不同直径的同心圆上,沿同一直径线布置,各相邻两直径线之间的中心角相同,且中心角大小均是紫外灯管或超声波发射器布置中心角的 2 倍,2n-喷嘴布置的中心角。喷嘴分布气泡的直径位于 0.2 毫米-3 毫米之间。

[0041] 由图 1 所示,采用电子自旋共振(ESR)光谱仪结合 DMPD 电子加合物可测定到系统中产生了硫酸根自由基。由表 1 所示,采用离子色谱(IC)可测定硫氧化物和氮氧化物的氧化产物中含有硫酸根和硝酸根,因此可以确定该反应的最终反应产物是可资源化利用的硫酸铵和硝酸铵。

[0042] 表 1 声光耦合作用活化过硫酸铵同时脱硫脱硝的离子色谱(IC)检测结果,如下表所示:

[0043]

离子类别	NH_4^+	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	NO_3^-	NO_2^-
离子浓度 (mg/L)	420.8	980.8	0	28.4	0

[0044] 实施例 1. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 2500ppm,400ppm,烟气温度为 55℃,声光耦合反应器内的溶液温度为 40℃,过硫酸铵物质的量浓度为 2.0mol/L,液气比为 10L/m³,溶液 pH 为 8.0,紫外光辐射强度为 100 μW/cm²,波长为 254nm,超声波的频率为 0KHz,超声波辐射强度为 0W/cm² (没有超声波)。在小型实验系统上的试验结果为:烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 61.1%。

[0045] 实施例 2. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 2500ppm,400ppm,烟气温度为 55℃,声光耦合反应器内的溶液温度为 40℃,过硫酸铵物质的量浓度为 2.0mol/L,液气比为 10L/m³,溶液 pH 为 8.0,紫外光辐射强度为 0 μW/cm²,波长为 0nm (没有紫外光),超声波的频率为 20KHz,超声波辐射强度为 200W/cm²。在小型实验系统上的试验结果为:烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 10.3%。

[0046] 实施例 3. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 2500ppm, 400ppm, 烟气温度为 55°C , 声光耦合反应器内的溶液温度为 40°C , 过硫酸铵物质的量浓度为 2.0mol/L , 液气比为 10L/m^3 , 溶液 pH 为 8.0, 紫外光辐射强度为 $100\ \mu\text{W/cm}^2$, 波长为 254nm, 超声波的频率为 20KHz, 超声波辐射强度为 200W/cm^2 。在小型实验系统上的试验结果为: 烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 88.9%。

[0047] 实施例 4. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 4500ppm, 600ppm, 烟气温度为 55°C , 声光耦合反应器内的溶液温度为 50°C , 过硫酸铵物质的量浓度为 2.0mol/L , 液气比为 10L/m^3 , 溶液 pH 为 3.0, 紫外光辐射强度为 $100\ \mu\text{W/cm}^2$, 波长为 254nm, 超声波的频率为 20KHz, 超声波辐射强度为 200W/cm^2 。在小型实验系统上的试验结果为: 烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 80.9%。

[0048] 实施例 5. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 4500ppm, 400ppm, 烟气温度为 55°C , 声光耦合反应器内的溶液温度为 50°C , 过硫酸铵物质的量浓度为 2.0mol/L , 液气比为 10L/m^3 , 溶液 pH 为 3.0, 紫外光辐射强度为 $50\ \mu\text{W/cm}^2$, 波长为 254nm, 超声波的频率为 20KHz, 超声波辐射强度为 100W/cm^2 。在小型实验系统上的试验结果为: 烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 72.9%。

[0049] 实施例 6. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 2500ppm, 400ppm, 烟气温度为 55°C , 声光耦合反应器内的溶液温度为 50°C , 过硫酸铵物质的量浓度为 2.0mol/L , 液气比为 10L/m^3 , 溶液 pH 为 3.0, 紫外光辐射强度为 $80\ \mu\text{W/cm}^2$, 波长为 254nm, 超声波的频率为 20KHz, 超声波辐射强度为 150W/cm^2 。在小型实验系统上的试验结果为: 烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 79.9%。

[0050] 实施例 7. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 2000ppm, 400ppm, 烟气温度为 55°C , 声光耦合反应器内的溶液温度为 50°C , 过硫酸铵物质的量浓度为 2.5mol/L , 液气比为 20L/m^3 , 溶液 pH 为 8.0, 紫外光辐射强度为 $100\ \mu\text{W/cm}^2$, 波长为 254nm, 超声波的频率为 20KHz, 超声波辐射强度为 200W/cm^2 。在小型实验系统上的试验结果为: 烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 90.2%。

[0051] 实施例 8. 烟气中的 SO_2 、 NO_x 浓度分别为 2500ppm, 400ppm, 烟气温度为 55°C , 声光耦合反应器内的溶液温度为 50°C , 过硫酸铵物质的量浓度为 1.0mol/L , 液气比为 10L/m^3 , 溶液 pH 为 5.5, 紫外光辐射强度为 $80\ \mu\text{W/cm}^2$, 波长为 254nm, 超声波的频率为 20KHz, 超声波辐射强度为 150W/cm^2 。在小型实验系统上的试验结果为: 烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除效率可分别达到 100% 和 75.3%。

[0052] 由实施例 1、2、3 的对比可以看出, 单独使用紫外灯(实施例 1) 或单独使用超声波(实施例 2) 的效果都不如同时使用紫外灯和超声波(实施例 3)。另外, 当同时使用紫外灯和超声波时, 工艺参数的变化对脱除效率有明显的影响, 经过综合对比可知, 实施例 7 具有最佳的同时脱硫脱硝效果, 可作为最佳实施例参照使用。

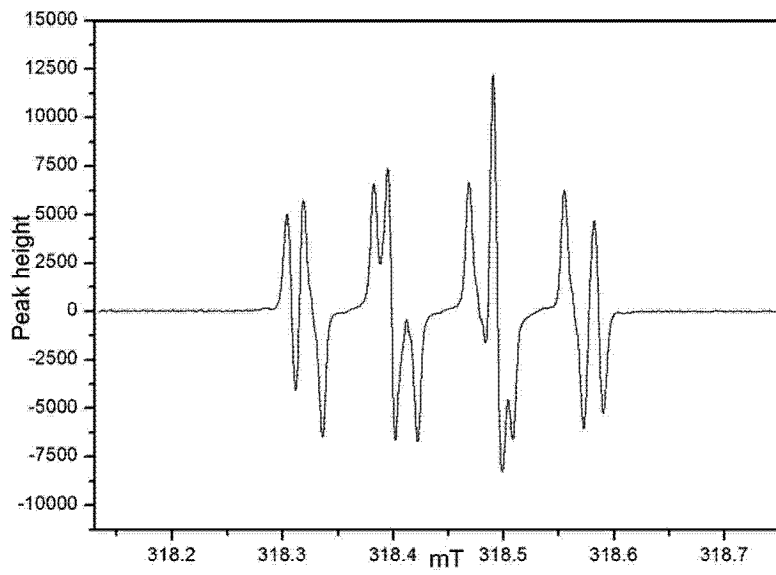


图 1

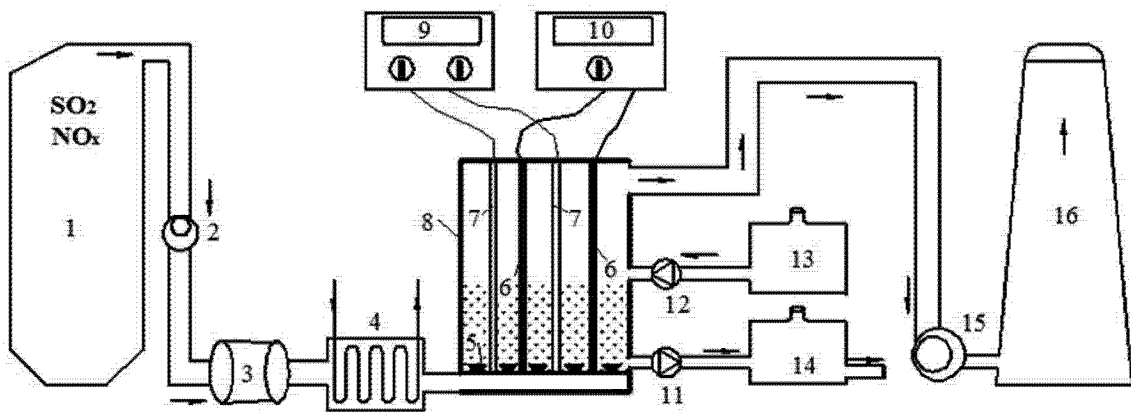


图 2

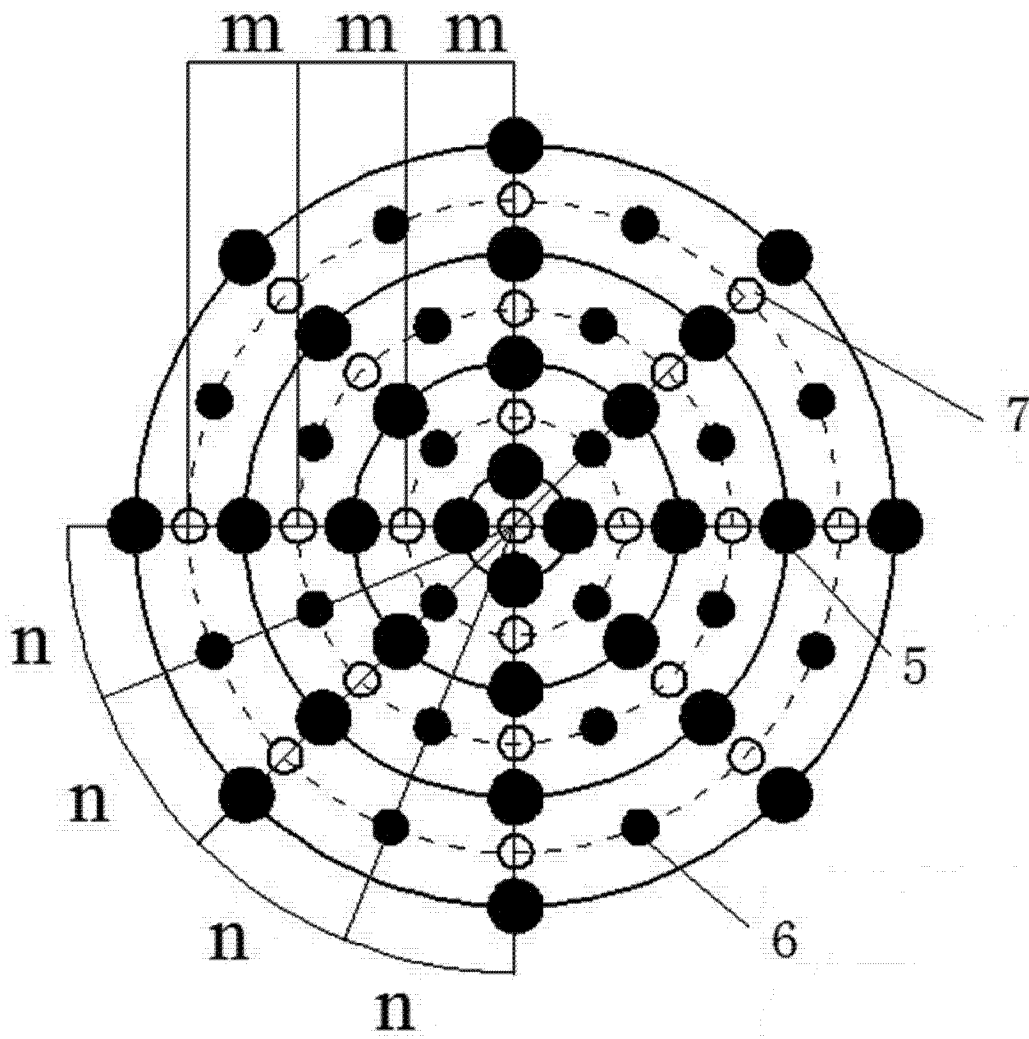


图 3