(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104084024 B
(45)授权公告日 2016.02.17

(21)申请号 201410341440.3

(22)申请日 2014.07.17

(73)专利权人 湖南平安环保股份有限公司
地址 411199 湖南省湘潭市雨湖区先锋乡金塘湾平安路12号
专利权人 湘潭大学

(72)发明人 杨超 张俊丰 杨柳春 黄妍 宁辉龙 黄玉林

(74)专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普通合伙) 43108
代理人 颜昌伟

(51)Int.Cl.
B01D 53/78(2006.01)
B01D 53/96(2006.01)
B01D 53/56(2006.01)

(56)对比文件
CN 103432889 A,2013.12.11,说明书0008-0016段.
CN 103877831 A,2014.06.25,说明书0007-0023段.
US 5489421 A,1996.02.06,摘要.
Tianming Lin et al..Evaluation of Fe(III)EDTA and Fe(II)EDTA-NO Reduction in a NOx Scrubber Solution by Magnetic Fe3O4-Chitosan Microspheres Immoblilized Mircoorganisms.《Biotechnology and bioprocess engineering》.2014,第19卷175-182.

审查员 方瑞

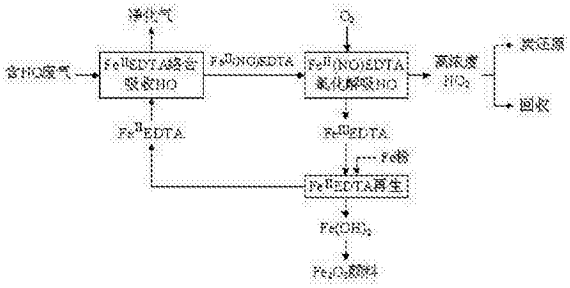
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种锅炉烟气脱硝的方法

(57)摘要

本发明公开了一种锅炉烟气脱硝的方法，属于环境保护领域。包括Fe^{II}EDTA络合吸收、氧化解吸和铁屑还原再生，氧化解吸为采用空气或者氧气将Fe^{II}(NO)-EDTA氧化为不能吸收NO的Fe^{III}EDTA，从而释放络合吸收产物Fe^{II}(NO)EDTA中的NO，得到以NO_2为主的高浓度的氮氧化物NO_x，输送到锅炉炉膛利用炉膛中燃料的燃烧过程将NO_x还原为氮气；氧化解吸过程得到的Fe^{III}EDTA再用铁屑还原为Fe^{II}EDTA循环用于吸收NO，得到的副产物氢氧化亚铁用于生产铁红颜料等。该方法脱硝吸收效率高，解吸NO与吸收剂再生工艺简单、效率高、运程成本低、维护方便，特别适合锅炉烟气脱硝。



CN 104084024 B

1. 一种锅炉烟气脱硝的方法，包括络合吸收、氧化解吸和还原再生，所述络合吸收为在吸收器内，采用 Fe^{II} EDTA 溶液络合吸收烟气中的氮氧化物 NO_x；所述氧化解吸为采用空气或氧气将吸收液中的 Fe^{II} (NO)EDTA 氧化为不能吸收 NO 的 Fe^{III} EDTA，释放络合吸收产物 Fe^{II} (NO)EDTA 中的 NO，得到以 NO_2 为主的高浓度的氮氧化物 NO_x；所述还原再生为采用金属铁将氧化解吸得到的 Fe^{III} -EDTA 还原为 Fe^{II} EDTA，用于循环吸收 NO；

所述的还原再生是将 Fe^{III} EDTA 溶液喷淋到金属铁填料上；

所述的还原再生反应温度为 293K ～ 323K。

2. 根据权利要求 1 所述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的以 NO_2 为主的高浓度的氮氧化物 NO_x 输送到锅炉炉膛，炉膛中燃料的燃烧过程将 NO_x 还原为氮气。

3. 根据权利要求 1 所述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的络合吸收反应温度为 293K ～ 323K，pH 为 5.0 ～ 6.5，Fe^{II} EDTA 溶液浓度 15 ～ 40mmol/L。

4. 根据权利要求 1 所述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的氧化解析反应温度为 303K ～ 333K。

5. 根据权利要求 1 所述的锅炉烟气脱硝的方法，所述 Fe^{III} EDTA 溶液的喷淋密度为 0.2 ～ 1.0 $m^3/(m^2 \cdot h)$。

6. 根据权利要求 1 所述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的吸收器为筛板塔、旋流板塔、喷淋塔或鼓泡塔。

7. 根据权利要求 1 所述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的金属铁为铁屑或铁粉。

一种锅炉烟气脱硝的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烟气净化的方法，尤其涉及一种锅炉烟气脱硝的方法。

背景技术

[0002] 工业废气中主要含有NO和NO_2，且NO的浓度通常都远远高于NO_2，特别是在燃烧烟气的NOx中，NO占95％左右，NO_2占的比例较少。同时NO气－液传质阻力大，水中溶解度较低，其处理过程十分困难。我国目前NOx的排放量正在以高达10％的速度逐年增长，预计到2020年将达(2660～2970)×104t，因此开展对大气中NOx的污染控制研究已迫在眉睫。

[0003] 目前，NOx污染控制方法主要有三种：燃料脱氮技术、低NOx燃烧技术和烟气脱硝技术。但是由于多方面的原因，燃料脱氮技术和第NOx燃烧技术尚未达到全面实用阶段，烟气脱硝仍然是NOx污染控制最主要的方法。

[0004] 烟气脱硝技术使用最广泛的分为两类：选择性催化还原法(SCR)和选择性非催化还原法(SNCR)，它们的反应机理都是以氨气为还原剂将烟气中NOx还原成无害的氮气和水，两者的主要差别在于SCR使用催化剂，反应温度较低，SNCR不使用催化剂反应温度较高。但是这两种方法都存在着一定的缺陷，SCR法对设计要求较高，制造和运行成本较高。在脱硝过程中，由于烟气中含有SO_2、水雾和尘粒等，会造成催化剂“中毒”等不利于催化反应的现象。SNCR法氨耗量高，氨逃逸量较大，混合均匀的难度大，所以其脱硝率只能达到50～60％。同时这两种方法是用的尿素或氨气不完全反应后排空很容易造成二次污染。

[0005] 近年来，采用液相络合吸收脱除烟气中氮氧化物的湿法脱硝技术研究广泛开展。该方法利用液相络合剂直接与烟气中难溶于水的NO反应，使NO进入液相，从而达到烟气脱硝的目的。根据国内外众多学者就对液相络合吸收法的研究，Fe^{II}EDTA溶液对NO的吸收有非常好的效果。由于Fe^{II}EDTA易被氧化为Fe^{III}EDTA，而后者对NO无吸收作用，因此吸收液的循环再生是Fe^{II}EDTA络合吸收法的关键。目前国内外学者主要采用生物法、还原法和电解法对吸收液进行循环再生。

[0006] 乐凡等提出了Fe^{II}螯合剂络合吸收－铁粉还原－酸吸收回收法脱除烟气中NO_x的新工艺。该工艺首先用Fe^{II}EDTA将烟气中的NO络合，同时在反应器中的铁粉可将被络合的NO还原为氨；再将产生排出的氨用磷酸或硫酸吸收，得到可利用的磷酸铵或硫酸铵肥料；而反应中所消耗的铁粉转化为铁沉淀物从液相中分离，这些铁沉淀物可用于生产氧化铁红颜料。该方法主要的优点及创新点是：在一个反应器中完成了NO的络合和还原两个反应，减少了脱氮液中Fe^{II}EDTA的损失，并且保持了Fe^{II}EDTA的NO脱除效率；氮化合物从液相中分离出来，不在液相中积累，可实现脱氮液循环利用；所脱除的NO_x通过化学反应转化为肥料，进行回收利用，无二次污染产生。该工艺的缺陷在于反应生成的NH_3浓度较低，而所需要NH_3吸收装置的容量必须与NO络合装置等同，这样所需的设备投入会大大增加，同时会增加整个工艺流程运行的难度。吴忠标的专利中通过加入维生素C、亚硫酸盐如Na_2SO_3等还原剂来改善提高Fe^{II}EDTA的湿法络合脱硝工艺，待处理的含氮氧化物的烟气经过吸收反应器，使之充分接触含有Fe^{II}EDTA和还原剂的混合吸收液，实现氮氧化物脱除目的。这些

工艺不仅提高了 Fe^{II} EDTA 的脱硝效率，同时减少了 Fe^{II} EDTA 络合液的消耗量，降低了经济投入。

[0007] 电解法即通过电解将吸收液还原为无害物质的方法。Pham 等采用 Fe^{II} DMPS 络合吸收 NO，并采用电解法使吸收液再生。结果表明该方法分为络合吸收、电化学脱除络合物中 NO 和 S-S 电化学还原生成 S-H 这 3 个阶段。第三个阶段的标准速率常数为 0.0263cm/s，采用电解法再生吸收液是可行的。Tsai 等以填料吸收塔为反应器，研究了在真是烟气条件下用亚铁螯合剂进行同时脱硫脱硝的实验，并且用电解法还原二价铁，结果表明该方法有 80％的脱硝效率。但电解法成本过高，不利于工业应用。

发明内容

[0008] 为了解决上述技术问题，本发明提供一种一种锅炉烟气脱硝的方法。

[0009] 本发明解决上述技术问题的技术方案为：

[0010] 一种锅炉烟气脱硝的方法，包括络合吸收、氧化解吸和还原再生，所述络合吸收为在吸收器内，采用 Fe^{II} EDTA 溶液络合吸收烟气中的氮氧化物 NO_x；所述氧化解吸为采用空气或氧气将吸收液中的 Fe^{II} (NO)EDTA 氧化为不能吸收 NO 的 Fe^{III} EDTA，释放络合吸收产物 Fe^{II} (NO)EDTA 中的 NO，得到以 NO_2 为主的高浓度的氮氧化物 NO_x；所述还原再生为采用金属铁将氧化解吸得到的 Fe^{III} -EDTA 还原为 Fe^{II} EDTA，用于循环吸收 NO。

[0011] 上述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的以 NO_2 为主的高浓度的氮氧化物 NO_x 输送到锅炉炉膛，炉膛中燃料的燃烧过程将 NO_x 还原为氮气。

[0012] 上述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的络合吸收反应温度为 293K ～ 323K，pH 为 5.0 ～ 6.5，Fe^{II} EDTA 溶液浓度 15 ～ 40mmol/L。

[0013] 上述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的氧化解析反应温度为 303K ～ 333K。

[0014] 上述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的还原再生反应温度为 293K ～ 323K，所述的 Fe^{III} EDTA 溶液是喷淋到金属铁填料上的，喷淋密度为 0.2 ～ 1.0$m^3/(m^2 \cdot h)$。

[0015] 上述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的吸收器为筛板塔、旋流板塔、喷淋塔或鼓泡塔。

[0016] 上述的锅炉烟气脱硝的方法，所述的金属铁为铁屑或铁粉。

[0017] 具体过程如下：

[0018] 烟气通入含有 Fe^{II} EDTA 的吸收液中，Fe^{II} EDTA 络合 NO 形成亚铁亚硝酰络合物，使烟气中大量存在且极难溶于水的 NO 进入液相：

[0019] Fe^{II} EDTA+NO → Fe^{II} (NO)EDTA

[0020] 在反应后的吸收液中曝气或者加压溶气，用空气或者氧气将 Fe^{II} (NO)EDTA 氧化为不能吸收 NO 的 Fe^{III} EDTA，释放以 NO_2 为主的高浓度的 NO_x，输送到锅炉炉膛利用炉膛中燃料的燃烧过程将 NO_x 还原为氮气，锅炉出口烟气 NO_x 浓度不受影响。

[0021] $4Fe^{II}$ (NO)EDTA+O_2+$2H_2O$ → $4Fe^{III}$ EDTA+4NO+4OH (aq)

[0022] 2NO+O_2 → $2NO_2$

[0023] 锅炉燃烧过程还原 NO 的过程为：

[0024] C+2NO → CO_2+N_2

[0025] 2C+2NO → 2CO+N_2

[0026] $2C+2NO_2 \rightarrow 2CO_2+N_2$

[0027] $4C+2NO_2 \rightarrow 4CO+N_2$

[0028] 当O_2存在时，O_2与碳反应生成CO，CO也能还原NO_x：

[0029] $2C+O_2 \rightarrow CO$

[0030] $2CO+2NO \rightarrow 2CO_2+N_2$

[0031] $4CO+2NO_2 \rightarrow 4CO_2+N_2$

[0032] 氧化解吸过程得到的$Fe^{III}EDTA$再输送至铁屑填料床，将$Fe^{III}EDTA$还原为$Fe^{II}EDTA$循环用于吸收NO，得到的副产物氢氧化亚铁用于生产铁红颜料等。

[0033] $2Fe^{III}EDTA+Fe \rightarrow 3Fe^{II}EDTA$

[0034] 反应后的铁粉在溶液中的会形成$Fe(OH)_2$水合物，在一定条件下能够生成Fe_2O_3作为铁红原料：

[0035] $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3+H_2O$

[0036] 本发明的有益效果在于：

[0037] 本发明脱硝吸收效率高，解吸NO与吸收剂再生工艺简单、效率高、运程成本低、维护方便，特别适合锅炉烟气脱硝。

附图说明

[0038] 图1为本发明的流程框图。

[0039] 图2为本发明的流程与设备示意图：

[0040] 1、进气口，2、吸收塔，3、吸收循环槽，4、再生反应器，5、脱水器，6、出气口。

具体实施方式

[0041] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细说明，但本发明并不限于此。

[0042] 实施例1

[0043] $Fe^{II}EDTA$络合吸收模拟烟气中NO：以直径100mm、高1200mm的筛板吸收塔作为吸收器，内置2层筛板，开孔率17%。模拟NO废气流量$20m^3/h$，含NO500×10^{-6}，吸收液$Fe^{II}EDTA$浓度为25mmol·L^{-1}，循环量为80L/h，反应温度333K，络合液起始pH为5.5，NO脱除率为95%。解吸装置为200mm、高400mm的鼓泡床，曝空气量为$2m^3/h$，303K时，反应8分钟，解吸完全；再生装置为直径200mm、高400mm的铁屑填料床反应器，含$Fe^{III}EDTA$的溶液喷淋到铁填料上，喷淋密度$0.6m^3/(m^2\cdot h)$，停留时间3秒，$Fe^{II}EDTA$再生完全，循环用于吸收NO，脱硝效率高于95%。氮氧化物还原装置为0.5t/h链条炉，解吸的氮氧化物废气通入与否，对锅炉出口烟气氮氧化物含量，几乎无影响，均为320～440mg/m^3之间。

[0044] 实施例2

[0045] $Fe^{II}EDTA$络合吸收模拟烟气中NO：以直径100mm、高1200mm的筛板吸收塔作为吸收器，内置2层筛板，开孔率17%。模拟NO废气流量$20m^3/h$，含NO600×10^{-6}，吸收液$Fe^{II}EDTA$浓度为25mmol·L^{-1}，循环量为80L/h，反应温度333K，络合液起始pH为5.5，NO脱除率为92%。解吸装置为200mm、高400mm的鼓泡床，曝空气量为$2m^3/h$，313K时，反应10分钟，解吸完全；再生装置为直径200mm、高400mm的铁屑填料床反应器，含$Fe^{III}EDTA$的溶液喷淋到铁填料上，喷淋密度$0.6m^3/(m^2\cdot h)$，停留时间3秒，$Fe^{II}EDTA$再生完全，循环用于吸收NO，

脱硝效率高于92%。氮氧化物还原装置为0.5t/h链条炉，解吸的氮氧化物废气通入与否，对锅炉出口烟气氮氧化物含量，几乎无影响，均为320～440mg/m^3之间。

[0046] 实施例3

[0047] Fe^{II}EDTA络合吸收模拟烟气中NO：以直径100mm、高1200mm的筛板吸收塔作为吸收器，内置2层筛板，开孔率17%。模拟NO废气流量20m^3/h，含NO500×10^{-6}，吸收液Fe^{II}EDTA浓度为20mmol·L^{-1}，循环量为60L/h，反应温度343K，络合液起始pH为6.0，NO脱除率为到92%。解吸装置为200mm、高400mm的鼓泡床，曝空气量为2m^3/h，323K时，反应8分钟，解吸完全；再生装置为直径200mm、高400mm的铁屑填料床反应器，含Fe^{III}EDTA的溶液喷淋到铁填料上，喷淋密度0.6m^3/(m^2·h)，停留时间3秒，Fe^{II}EDTA再生完全，循环用于吸收NO，脱硝效率高于93%。氮氧化物还原装置为0.5t/h链条炉，解吸的氮氧化物废气通入与否，对锅炉出口烟气氮氧化物含量，几乎无影响，均为320～440mg/m^3之间。

[0048] 实施例4

[0049] Fe^{II}EDTA络合吸收模拟烟气中NO：以直径100mm、高1200mm的筛板吸收塔作为吸收器，内置2层筛板，开孔率17%。模拟NO废气流量20m^3/h，含NO500×10^{-6}，吸收液Fe^{II}EDTA浓度为25mmol·L^{-1}，循环量为100L/h，反应温度333K，络合液起始pH为5.5，NO脱除率为96%。解吸装置为200mm、高400mm的鼓泡床，曝空气量为2m^3/h，333K时，反应8分钟，解吸完全；再生装置为直径200mm、高400mm的铁屑填料床反应器，含Fe^{III}EDTA的溶液喷淋到铁填料上，喷淋密度0.6m^3/(m^2·h)，停留时间3秒，Fe^{II}EDTA再生完全，循环用于吸收NO，脱硝效率高于95%。氮氧化物还原装置为0.5t/h链条炉，解吸的氮氧化物废气通入与否，对锅炉出口烟气氮氧化物含量，几乎无影响，均为320～440mg/m^3之间。

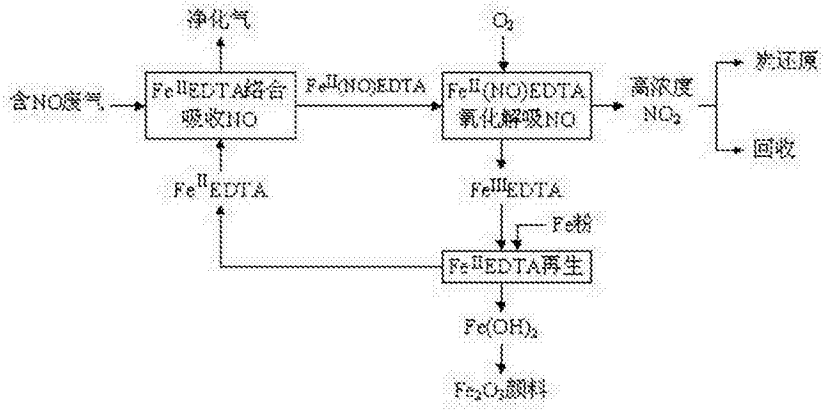

净化气
含NO废气
$Fe^{II}EDTA$络合吸收NO
$Fe^{II}(NO)EDTA$
$Fe^{II}(NO)EDTA$氧化解吸NO
O_2
高浓度NO_2
还原
回收
$Fe^{II}EDTA$
$Fe^{III}EDTA$
Fe粉
$Fe^{II}EDTA$再生
$Fe(OH)_3$
Fe_2O_3颜料

图 1

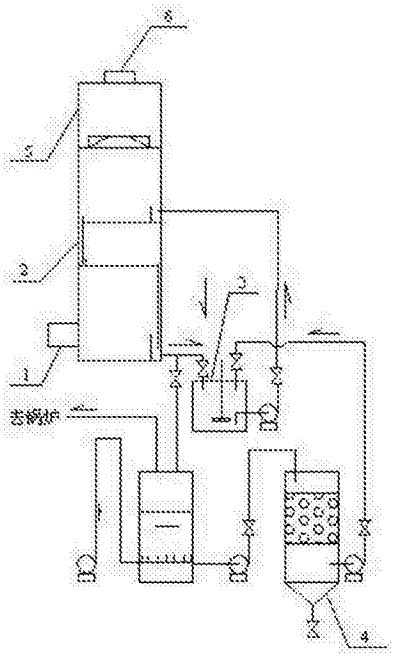

6
5
1
2
3
4
吉姆尔

图 2