



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102580497 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210013624. 8

B01D 53/50(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 17

(71) 申请人 浙江工商大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区学  
正街 18 号

(72) 发明人 李济吾 俞杰

(74) 专利代理机构 杭州赛科专利代理事务所  
33230

代理人 陈辉

(51) Int. Cl.

B01D 53/76(2006. 01)

B01D 53/78(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/96(2006. 01)

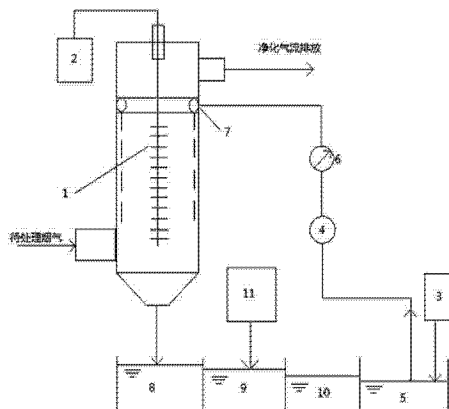
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法

(57) 摘要

本发明公开了一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法,其使用的设备及催化剂是电晕放电反应器、高压脉冲电源供电系统、液相催化剂、液膜形成循环系统、水处理系统,首先将待处理烟气进入电晕放电反应器电场中,高压脉冲电晕电场放电产生的自由基和活性物质将烟气中部分 SO<sub>2</sub>氧化 SO<sub>3</sub>,另一方面在电场和扩散的共同作用下,SO<sub>3</sub>与未被氧化的 SO<sub>2</sub>迁移进入反应器内壁上的液相被吸收后,SO<sub>2</sub>进一步被液相催化氧化为 S(VI),最终形成高价态酸类,烟气脱硫反应后产生的废水经适当处理可循环使用。本发明方法具有脱硫效率高,脉冲放电的能量利用率高,溶液循环利用,具有广阔的应用前景。



1. 一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法,其使用的设备及催化剂是电晕放电反应器、高压脉冲电源供电系统、液相催化剂、液膜形成循环系统、水处理系统,首先将待处理烟气进入电晕放电反应器电场中,高压脉冲电晕电场放电产生的自由基和活性物质将烟气中部分  $\text{SO}_2$  氧化  $\text{SO}_3$ ,通过电场和扩散的共同作用下, $\text{SO}_3$  与未被氧化的  $\text{SO}_2$  迁移进入反应器内壁上的液体内被吸收后, $\text{SO}_2$  进一步被液相催化氧化为  $\text{S(VI)}$ ,最终形成高价态酸类,达到净化烟气目的;烟气脱硫反应后产生的废水经水处理系统处理后可回用循环使用。

2. 根据权利要求 1 所述,其特征在于所述的电晕放电反应器为线筒式反应器,反应器筒体由不锈钢制成,筒体内径 600-800mm,筒体长 4000-5000mm;反应器筒体的中心设置芒刺型放电极,放电极采用外径为 40mm 的不锈钢管,其长度与反应器筒体相匹配,芒刺长 30mm,间距为 50-60mm。

3. 根据权利要求 1 所述,其特征在于所述的高压脉冲电源供电系统是由高压脉冲电源、ESPC-I 型智能控制器组成,额定输出电压为 100kV,额定输出电流 1000mA,脉冲幅度 1.2-2.0 倍基础直流电压,脉冲频率 10-40KHz,控制器可调节输出电压参数与选择脉冲供电方式。

4. 根据权利要求 1 所述,其特征在于所述的液相催化剂是为两种过渡性金属离子  $\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$  混合溶液, $\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$  混合溶液质量百分比浓度为 0.5% 至 1.6%, $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{2+}$  溶液的质量比为 1 至 1.2。

5. 根据权利要求 1 所述,其特征在于所述的液膜形成循环系统是由水泵、循环水槽、流量计、环形喷水管组成,水泵、循环水槽和环形喷水管通过管道连接,流量计安装在管道中,循环水槽的容量与水泵的规格根据处理烟气流需要选定;环形喷水管设置在反应器内壁上,管径 40mm-60mm,在环形喷水管壁面上每隔 40mm-50mm 的距离开设 5mm-8mm 的小喷孔,小喷孔的方向朝着反应器的内壁面,与垂直方向的角度为 30 度-45 度。

6. 根据权利要求 1 所述,其特征在于所述的水处理系统是由废水收集池、中和调节池、回用水池、中和剂组成,废水收集池、中和调节池和回用水池、中和剂通过管道或溢流沟渠连接,中和剂是采用工业用石灰石颗粒或碱性冲渣水,工业用石灰石颗粒的粒径范围为 5mm-20mm,回用水的 pH 值控制在 5-6。

## 一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及烟气脱硫领域的一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法。

### 背景技术

[0002] 酸雨是当代世界面临的重大环境问题之一,虽然目前我国酸雨和二氧化硫的防治取得了成就,但随着燃煤火电厂的不断增多,区域性酸雨污染仍然十分严重。由于烟气脱硫(FGD)是控制SO<sub>2</sub>污染的主要手段,因此我们需要进一步的开发更先进的烟气脱硫工艺技术。

[0003] 脱硫技术按脱硫过程中吸收剂和脱硫产物的干湿状态可分为干法、半干法和湿法。湿法脱硫是采用液体吸收剂洗涤SO<sub>2</sub>烟气以脱除SO<sub>2</sub>。最为常用方法为石灰/石灰石吸收法,以其脱硫效率高、适应范围广、钙硫比低、技术成熟、副产物石膏可做商品出售等优点成为世界上占统治地位的烟气脱硫方法。但由于投资大、动力消耗大、占地面积大、设备复杂、运行费用和技术要求高等缺点,所以限制了它的发展速度。采用过渡金属离子(Mn、Fe等)进行液相催化氧化SO<sub>2</sub>,在有氧的情况下,酸性水溶液中过渡金属离子Mn<sup>2+</sup>、Fe(III)可催化氧化S(IV),这是千代田法烟气脱硫技术中一个十分重要的反应。它与传统石灰石-石膏法相比,具有理论上不消耗催化剂,在吸收设备内不发生结构及堵塞现象,可回收酸等优点。干法脱硫有喷雾干燥法、活性炭法、电子射线辐射法、填充电晕法、荷电干式吸收剂喷射脱硫技术等,其中电晕法根据供电方式的不同分为直流电晕放电和脉冲电晕放电,以往研究结果已表明,脉冲电晕放电脱硫效果优于直流电晕放电,但仍存在能耗高,氨逃逸等问题。利用直流电晕放电与Mn<sup>+</sup>溶液催化氧化协同烟气脱硫,脱硫效率较高,可解决氨逃逸等问题,但能量利用率仍不够理想。为了提高放电能量利用率与脱硫效率,将脉冲放电烟气脱硫与液相催化氧化烟气脱硫这两种方法的优点有机结合起来,将能达到较理想的脱硫效果与放电的能量利用率,是烟气脱硫的一个重要的研究方向。

[0004]

### 发明内容

[0005] 本发明提出了一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法。它将脉冲放电与液相催化氧化技术的特点有机结合起来。它是由电晕放电反应器(线-筒式)、高压脉冲电源供电系统、液相催化剂、液膜形成循环系统、水处理系统组成。待处理烟气进入电晕放电反应器电场中,一方面高压脉冲电晕电场放电产生的自由基和活性物质将烟气中部分SO<sub>2</sub>氧化SO<sub>3</sub>,活性物质如O、OH、O<sub>3</sub>、HO<sub>2</sub>,另一方面在电场和扩散的共同作用下,SO<sub>3</sub>与未被氧化的SO<sub>2</sub>迁移进入反应器内壁上的水膜液相被吸收后,SO<sub>2</sub>进一步被液相催化氧化为S(VI),最终形成高价态酸类,从而达到净化烟气目的;烟气脱硫反应后产生的废水经适当处理可循环使用。本发明方法充分利用脉冲放电烟气脱硫、液相催化氧化烟气脱硫各自的优势,将两者优势有机结合起来,具有结构简单,脱硫效率高,放电能量利用率高,溶液循环利用,投资运行成本低,具有广阔的应用前景。

[0006] 所述的电晕放电反应器 1 为线筒式反应器,反应器筒体由不锈钢制成,筒体内径 600-800mm,筒体长 4000-5000mm;反应器筒体的中心设置芒刺型放电极,放电极采用外径为 40mm 的不锈钢管,其长度与反应器筒体相匹配,芒刺长 30mm,间距为 50-60mm。

[0007] 所述的高压脉冲电源供电系统 2 是由高压脉冲电源、ESPC-I 型智能控制器组成,额定输出电压为 100kV,额定输出电流 1000mA,脉冲幅度 1.2-2.0 倍基础直流电压,脉冲频率 10-40KHz,控制器可调节输出电压参数与选择脉冲供电方式。

[0008] 所述的液相催化剂是为两种过渡性金属离子  $Fe^{2+}+Mn^{2+}$  混合溶液, $Fe^{2+}+Mn^{2+}$  混合溶液质量百分比浓度为 0.5% 至 1.6%, $Fe^{2+}$  与  $Mn^{2+}$  溶液的质量比为 1 至 1.2。

[0009] 所述的液膜形成循环系统是由水泵 4、循环水槽 5、流量计 6、环形喷水管 7 组成,水泵 4、循环水槽 5 和环形喷水管 7 通过管道连接,流量计 5 安装在管道中,循环水槽的容量与水泵的规格根据处理烟气量需要选定;环形喷水管 7 设置在反应器内壁上部,管径 40mm-60mm,在环形喷水管壁面上每隔 40mm - 50mm 的距离开设 5mm-8mm 的小喷孔,小喷孔的方向朝反应器的内壁面,与垂直方向的角度为 30 度-45 度。环形喷水管 7 的材料为不锈钢,但不仅限于此材料。

[0010] 所述的水处理系统是由废水收集池 8、中和调节池 9、回用水池 10、中和剂 11 组成,废水收集池 8、中和调节池 9 和回用水池 10、中和剂 11 通过管道或溢流沟渠连接,中和剂 11 是采用工业用石灰石颗粒或碱性冲渣水,工业用石灰石颗粒的粒径范围为 5mm-20mm,回用水的 pH 值控制在 5-6。

[0011]

本发明的优点:

本发明方法充分利用脉冲放电烟气脱硫、液相催化氧化烟气脱硫各自的优势,将两者优势有机结合起来,有别于将脉冲放电烟气脱硫与液相催化氧化烟气脱硫的简单组合。它通过电场产生的电晕风能够促进  $SO_2$  的吸收,增加电迁移效果,提高了能量利用率。液相  $Fe^{2+}+Mn^{2+}$  混合溶液实际操作过程中可循环利用,减少了投资成本,具有结构简单,脱硫效率高,脉冲放电能量利用率高,溶液循环利用,投资运行成本低等特点,具有很大的实际应用价值和广阔的应用前景。

## 附图说明

[0012] 图 1 为本发明液膜形成循环系统示意图。

[0013] 具体实施方案:

本发明提出了一种脉冲放电与液相催化氧化协同烟气脱硫方法。它将脉冲放电与液相催化氧化技术的特点有机结合起来。它的基本思想是:待处理烟气进入电晕放电反应器电场中,一方面高压脉冲电晕电场放电产生的自由基和活性物质( $O$ 、 $OH$ 、 $O_3$ 、 $HO_2$  等)将烟气中部分  $SO_2$  氧化  $SO_3$ ,另一方面在电场和扩散的共同作用下, $SO_3$  与未被氧化的  $SO_2$  迁移进入反应器内壁上的水膜液相被吸收后, $SO_2$  进一步被液相催化氧化为  $S(VI)$ ,最终形成高价态酸类,从而达到净化烟气目的;烟气脱硫反应后产生的废水经适当处理可循环使用。

[0014] 实施例 1

某厂自备 20 吨沸腾炉,燃煤烟气量  $62000m^3/h$ ,烟气  $SO_2$  浓度为  $3230mg/m^3$ ,原采用浓度 15% 石灰浆水与喷淋塔进行烟气除尘脱硫,实际运行水气比大,达  $12L/m^3$ ,脱硫效率

为 87.2%，烟气脱硫系统存在石灰浆堵塞管道、结垢等问题严重影响脱硫系统正常运行，并存在脱硫运行费用高达 2.5 元 /kg. SO<sub>2</sub> 等问题。改造后，保留原有塔体，采用脉冲放电与 Fe<sup>2+</sup>+Mn<sup>2+</sup> 混合溶液液相催化氧化协同脱硫工艺，运行水气比为 1.5L/m<sup>3</sup>，Fe<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 溶液质量百分比浓度为 0.6%、0.55%，循环溶液的 pH 值控制在 5-6，一直循环使用，经环保监测部门多次检测，脱硫效率达到 99.0%，脱硫系统运行可靠，脱硫效果好，克服了管道堵塞与结垢问题，减少了脱硫运行费用。

#### [0015] 实施例 2

某厂 10 吨供热链条炉，燃煤烟气量 35200m<sup>3</sup>/h，烟气 SO<sub>2</sub> 浓度为 2830mg/m<sup>3</sup>，原采用喷淋塔进行烟气除尘脱硫，脱硫剂石灰浆溶液的质量浓度为 12% 左右，实际运行水气比 15L/m<sup>3</sup>，实测脱硫效率为 85.2%，烟气脱硫系统存在石灰浆堵塞管道、结垢等问题严重影响脱硫系统正常运行，脱硫运行费用高达 2.7 元 /kg. SO<sub>2</sub> 等问题。保留原有塔体，改造后采用脉冲放电与 Fe<sup>2+</sup>+ Mn<sup>2+</sup> 液相催化氧化协同脱硫工艺方案，运行水气比为 1.4L/m<sup>3</sup>，Fe<sup>2+</sup> 与 Mn<sup>2+</sup> 溶液质量百分比浓度为 0.7%、0.65%，水溶液的 pH 值控制在 5-6，循环使用，经环保监测部门检测，脱硫效率达到 99.1%，脱硫系统运行可靠，脱硫效果好，解决了管道堵塞与结垢问题，降低了脱硫运行费用。

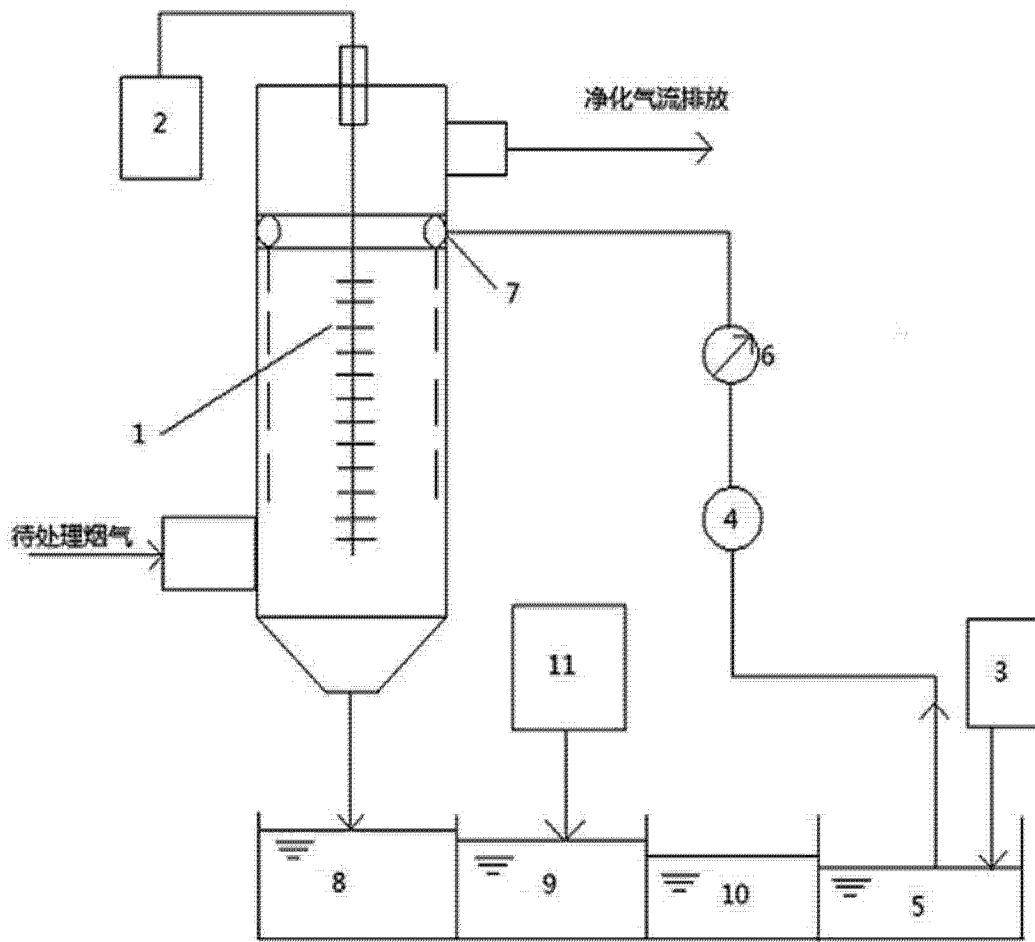


图 1