



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105599.1

[51] Int.Cl⁵

B01D 53/34

[43] 公开日 1992年6月17日

[22] 申请日 91.7.13 [30] 优先权 [32] 90.7.13 [33] JP [31] 185592/90 [32] 90.7.13 [33] JP [31] 185593/90 [71] 申请人 日立造船株式会社 地址 日本大阪 [72] 发明人 三浦祥正 荻野悦生 伊藤道雄 石田美智男 土井照之	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 代理部 代理人 吴大建
	说明书页数: 27 附图页数: 8

[54] 发明名称 炉内同时脱硫脱硝方法

[57] 摘要

炉内同时脱硫脱硝法是将选自 a) 氨气或氨水和 b) 硫铵或其酸性水溶液和 c) 尿素及其化合物粉或其水溶液的药剂 i) 分别单独在炉内 700—1100℃ 上流区, 500—900℃ 中流区及 < 500℃ 下流区处理; ii) 药剂单独或二种混合在上述 2 个区中处理和 iii) 药剂混合在上述 1 个区中处理, 其中 i) 或 ii) 时, 在上流区主要脱硝, 中流及下流区主要脱硫和第 2 段脱硝; iii) 时同时脱硫脱硝。

<07>

权 利 要 求 书

1. 一种炉内同时脱硫脱硝方法, 将 a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液和 c) 尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液组成的药剂群中选出的药剂, 以如下 3 种散布方式之一供给药剂,

i) 分别单独地散布在炉内温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区、 炉内温度 900°C 以下 500°C 以上范围的中流区及从火炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区的 3 个区中, 在 3 个阶段处理气体;

ii) 这些药剂中之一是单独地, 而另外的 2 个以混合形式散布在上述 3 个区中的 2 个区中, 在 2 个阶段进行处理气体; 及

iii) 以混合形式散布在上述 3 个区中的 1 个区中, 在 1 个阶段处理气体;

以 i) 或 ii) 的散布形式时, 主要是在上流区进行脱硝反应, 在中流区及下流区进行脱硫反应和第 2 段的脱硝反应,

以 iii) 的散布形式时, 可同时进行脱硫反应和脱硝反应。

2. 根据权利要求 1 记载的炉内同时脱硫脱硝方法, 其包括以下的过程:

a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂, 散布在炉内温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区中, 进行第 1 阶段的脱硝反应及若干脱硫反应的过程;

a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液和 c) 尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂, 散布在炉内温度 900°C 以下 500°C 以上范围的中流区中, 进行脱

硫反应及第2阶段的脱硝反应过程；及

a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在从炉出口到下流的温度 500°C 以下的下流区中，进行第2阶段的脱硫反应过程。

3. 一种炉内同时脱硫脱硝方法，它是由排气处理过程和药剂回收过程组成的，排气处理过程包括将 a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液和 c) 尿素及尿素化合物的粉末及其水溶液组成的药剂群中选出的药剂，以如下3种方式之一供给药剂：

i) 分别单独地散布在火炉内温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区、炉内温度 900°C 以下 500°C 以上范围的中流区及从火炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区的3个区中，在3个阶段处理气体；

ii) 这些药剂之一单独地而其他2个以混合形式散布在上述3个区中的2个区中，在2个阶段处理气体；及

iii) 以混合状态散布在上述3个区中的1个区中，在一个阶段处理气体；

以 i) 或 ii) 的散布形式时，主要是在上流区进行脱硝反应、中流区及下流区进行脱硫反应和第2段的脱硝反应，

以 iii) 的散布形式时，同时引起脱硫反应和脱硝反应；

药剂回收过程，即通过设置在火炉的下烟道的排气洗净装置，将从排气处理过程出来的未反应的氨或生成的硫铵或酸性硫铵进行捕集回收的过程。

4. 根据权利要求3记载的炉内同时脱硫脱硝方法，它是由排气

处理过程和药剂回收过程所组成，排气过程包括：

a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵的水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在炉内温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区中，进行第 1 阶段的脱硝反应及若干的脱硫反应过程；

a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵的水溶液和 c) 尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在炉内温度 900°C 以下 500°C 以上范围的中流区中，进行脱硫反应及第 2 阶段的脱硝反应过程；及

a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵的水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在从炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区中，进行第 2 阶段的脱硫反应的过程；

药剂回收过程是通过设置在炉下流烟道的排气洗净装置，捕集从排气过程出来的未反应的氨或生成的硫铵或酸性硫铵的过程。

5. 根据权利要求 3 或 4 记载的方法，在药剂回收过程中，具有将回收的氨或硫铵或酸性硫铵水溶液与生石灰或消石灰以浆状或粉状在反应结晶析出槽内反应，以含有水蒸汽的气体回收氨成分，再使其与硫酸根或酸性硫酸根与钙离子进行反应，使之析出石膏的氨回收，石膏结晶析出过程。

6. 根据权利要求 5 记载的方法，在氨回收，石膏结晶析出过程中，包括将回收了的含有水蒸汽的氨气经过压缩及冷却，使之成为氨水的氨水生成过程。

7. 根据权利要求 5 记载的方法，在氨回收、石膏结晶析出过程

中，包括将石膏浆液进行固液分离后，以固体成分回收石膏，以液体成分回收氨水或未反应的硫酸水溶液或酸性硫酸水溶液的固液分离过程。

炉内同时脱硫脱硝方法

本发明是关于从各种锅炉、各种加热炉、以及垃圾焚烧炉等中排出的燃烧的废气中同时除去氧化硫(SO_x)和氧化氮(NO_x)的炉内同时脱硫脱硝的方法。

现在我国采用的一般脱硫及脱硝方法中,对于脱硝是使用氨作为还原剂,在催化剂存在下,对于 NO_x 进行选择性地接触还原的方法,而对于脱硫是采用象湿式石灰石膏法的湿式法。

可是,这些方法由于其配置设备所占有的面积很大而且基建费用及运转靠用的成本都很高,所以希望有更为小型化、廉价的实施方法。

另一方面,有一种是将石灰石等的脱硫药剂直接投入炉内的所谓炉内直接脱硫方法,可以相应地减轻上述的基建成本费及运转成本费,可是药剂的有效利用等只为湿式法的一半以下,未反应的 CaO 等药剂则被排出来。例如,对于烧煤的锅炉采用炉内直接脱硫方式时,在排出的烟灰中,则含有大量的 CaSO_4 及 CaO ,同时需要进行排灰处理。

本发明的第一个目的在于为了满足上述的要求,提供了以低成本实施,而且能发挥出优良的脱硫脱硝性能的炉内同时脱硫脱硝方法。

本发明第二个目的在于提供捕集回收从排气处理过程出来的未反应的氨或生成的硫铵,并可再使用的方法。

本发明就是为了完成上述的目的,经过锐意研究的方法,其第一种炉内的同时脱硫脱硝方法,是将从a)氨气或其水溶液和b)硫铵及酸性硫铵的水溶液和c)尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液构成

的药剂群中选出的药剂，以下述三种散布方式之一供给药剂：

i) 分别单独地散布在 炉内温度 1100°C 以下， 700°C 以上范围的上流区、 炉内温度 900°C 以下， 500°C 以上范围的中流区，及从 炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区的 3 个区中，在 3 个阶段处理气体；

ii) 这些药剂中的一种单独地，而其他二种以混合的形式散布在上述三个区中的 2 个区中，在 2 个阶段处理气体；及

iii) 以混合形式散布在 3 个区中的 1 个区中，在 1 个阶段处理气体。

以 i) 或 ii) 的散布方式时，在上流区主要是进行脱硝反应。在中流区及下流区进行脱硫反应及第二段的脱硝反应；

以 iii) 的散布方式时，同时会引起脱硫反应和脱硝反应。

第 1 种炉内同时脱硫脱硝方法的最好实施方案包括以下的过程：

从 a) 氨气或其水溶液 b) 硫铵及酸性硫铵的水溶液组成的药剂群中选出至少一种药剂散布在 炉内温度 1100°C 以下， 700°C 以上范围内的上流区中，使之发生第 1 阶段的脱硝反应及若干脱硫反应的过程；

从 a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵的水溶液和 c) 尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在 炉内温度 900°C 以下， 500°C 以上范围的中流区中，使之发生脱硫反应及第 2 阶段脱硝反应的过程；及

从 a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在从 炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区中，使之发生第 2 阶段的脱硫反应过程。

本发明的第2种炉内同时脱硫脱硝的方法，是由以下的排气处理过程和药剂回收过程构成的。

排气过程即是将a)氨气或其水溶液和b)硫铵及酸性硫铵的水溶液和c)尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液组成的药剂群中选出的药剂，以如下3种方式之一供给药剂：

i)分别单独地散布在 炉内温度 1100°C 以下， 700°C 以上范围的上流区、 炉内温度 900°C 以下， 500°C 以上范围的中流区及从 炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区的3个区中，在3个阶段处理气体；

ii)将这些药剂中的1个单独地，而其他2个以混合形式散布在上述3个区中的2个区中，在2个阶段处理气体；及

iii)以混合形式散布在3个区中的1个区中，在1个阶段进行气体处理。

以i)或ii)的散布方式时，在上流区主要是引起脱硝反应，在中流区及下流区主要是引起脱硫反应和第2段的脱硝反应；

以iii)的散布方式时，同时会引起脱硫反应和脱硝反应。

药剂回收过程，即 通过设置在 炉下流烟道上的排气洗净装置，捕集回收从排气过程出来的未反应的氨或生成的硫铵或酸性硫铵的过程。

第2种炉内同时脱硫脱硝的最好实施方案是由排气处理过程和药剂回收过程构成的。

排气过程包括从a)氨气或其水溶液和b)硫铵及酸性硫铵水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂散布在 炉内温度 1100°C 以下， 700°C 以上范围的上流区中，使之发生第1阶段的脱硝反应

及若干脱硫反应的过程：

从 a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵水溶液和 c) 尿素及尿素化合物的粉末或其水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在 炉内温度 900°C 以下， 500°C 以上范围的中流区中，使之发生脱硫反应及第 2 阶段脱硝反应的过程：及

从 a) 氨气或其水溶液和 b) 硫铵及酸性硫铵的水溶液组成的药剂群中选出的至少一种药剂，散布在从 炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区，使之发生第 2 阶段的脱硫反应的过程。

药剂回收过程，即通过设在 炉的下流烟道的排气洗净装置，捕集回收从排气处理过程出来的未反应的氨，或生成的硫铵，或酸性硫铵的过程。

第 2 种炉内同时脱硫脱硝方法，最好在上述的药剂回收过程中，设置将回收了的氨或硫铵或酸性硫铵水溶液与生石灰或消石灰，以浆液状在反应结晶析出槽内反应，将氨成分以含有水蒸汽的气体回收，硫酸根或酸性硫酸根与钙离子反应析出石膏的氨回收，石膏结晶析出过程。

此外，第 2 种炉内同时脱硫脱硝方法中，最好在上述氨回收石膏结晶析出过程中设置将回收含有水蒸汽的氨气进行压缩及冷却而得到氨水的氨水制备过程。

进而，第 2 种炉内同时脱硫脱硝方法中，最好在上述氨回收石膏结晶析出过程中，设置将回收的石膏浆液固液分离后，以固体成分回收石膏，以液体成分回收氨水，或未反应的硫铵水溶液或酸性硫铵水溶液的固液分离过程。

第 2 种炉内同时脱硫脱硝方法实施时，在相当于炉内温度 900°C

以下， 500°C 以上范围区的前区即温度 1100°C 以下， 700°C 以上范围的区中，及/或相当于温度 900°C 以下 500°C 以上范围区的后区，即从炉出口到下流温度 500°C 以下的区中也可以与第2种炉内同时脱硫脱硝的方法的散布方式供给药剂进行处理。

第1图表示燃烧试验的流程图。第2图表示尿素/ SO_2 当量比和脱硫率的关系。第3图表示温度和脱硝率关系。第4图表示 NH_4^+ 换算值和 NH_4^+ 分析值的关系。第5图表示温度和脱硫率的关系。第6图表示温度和脱硝率的关系。第7图表示 NH_4^+ 换算值和 NH_4^+ 分析值的关系。第8图表示氨气添加量和脱硫率及脱硝率的关系，第9图表示时间和反应率的关系。第10~12图表示炉内脱硫脱硝法的流程图。

本发明的炉内同时脱硫脱硝方法，由以下说明的4个过程而组成的。

过程1：炉内脱硝脱硫过程

①在炉内，温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区中，将a)氨气或其水溶液、b)硫铵及/或酸性硫铵的水溶液以单独形式或混合形式散布在炉内，使之发生第1阶段的脱硝反应及若干脱硫反应的过程。

②在炉内，在上述散布区的下流温度 900°C 以下 500°C 以上范围的中流区中，将a)氨气或其水溶液、b)硫铵及/或酸性硫铵水溶液、c)尿素及/或尿素化合物的粉末或水溶液以单独形式或混合形式散布到炉内，进行脱硫反应及第2阶段的脱硝反应的过程。

③从火炉出口到下流的温度 500 以下的下流区中，将a)氨气或其水溶液、b)硫铵及/或酸性硫铵的水溶液以单独形式或混合形

式散布在烟道内，使之发生第2阶段脱硫反应的过程。

过程Ⅱ：未反应的氨气或蒸气及生成的硫铵或酸性硫铵的回收过程

在附属于锅炉等的集尘装置的下流烟道（对于没有安装集尘装置的，相当于烟囱接近入口处的烟道）上，通过以水作为吸收介质的湿式洗烟装置或其他适当的吸收装置，将从上述过程Ⅰ排出的氨气或含有氨气的水蒸汽及硫铵或酸性硫铵气或烟雾气等进行捕集回收的过程。

过程Ⅲ：使在过程Ⅱ的回收物和生石灰或消石灰进行反应，进行氨的回收和石膏析出的过程

在过程Ⅱ回收的氨水及硫铵或酸性硫铵的水溶液导入反应结晶析出装置，并向其中加入生石灰消石灰的粉末或其水浆，使构成硫铵或酸性硫铵的硫酸根或酸性硫酸根与钙离子反应、析出石膏，进而把该反应产生的氨以气体或蒸气形式驱出的反应结晶析出过程。

过程Ⅳ：氨的回收和其再循环及石膏的分离回收和硫铵水溶液回收和其循环的过程

①将上述过程Ⅲ回收了的含有水蒸汽的氨气通过压缩及冷却而得到氨水的过程。

②将反应结晶析出后的石膏结晶浆液通过离心分离机等固液分离装置进行固液分离后，以制品形式回收石膏结晶，作为硫铵水溶液的滤液与上述①的氨水溶液混合，混合液作为过程Ⅰ的脱硫脱硝剂再循环使用的过程。

根据脱硫脱硝的最终标准，付产物是以石膏或是以硫铵水溶液形式用于其他方面，本发明中上述各过程的组合可以有些不同：

〔1〕将排气中的 SO_2 吸收后，以石膏形式回收。欲得到高脱

硫率及高脱硝率时，过程 I 的①～③及过程 II、III、IV 进行组合，及过程 I 的①和②或②和③组合和过程 II、III、IV 的组合。

(2) 付产出来的硫铵或酸性硫铵用于其他用途时，过程 I 的①～③、①～②、②～③中之一的组合与过程 II 的组合（此时，由过程 II 回收了的硫铵或酸性硫铵水溶液、直接再循环到过程 I 使用，其中一部分作为其他用途排出系统外）所进行的种种组合。

“脱硫脱硝试验”

本发明中各过程的反应，可以通过第 1 图所表示的竖式燃烧试验装置及其他的玻璃试验装置加以确认。

用于此试验的装置是以使用细煤粉的燃烧室（6）和与其后流侧相接的脱硫脱硝用的反应室（1）为其主体。细煤粉燃烧量的最大容量为 10 kg/小时，其中还可对助燃用丙烷进行的燃烧温度控制、 NO_x 发生量的控制、进而注入 SO_2 气体量来调节排烟中的 SO_2 的浓度。试验时，可进行只燃烧丙烷、丙烷和细煤粉的混烧、或只烧细煤粉的方式，燃烧的温度可通过这些燃料的供给量控制和对供给燃烧空气量的控制来达到规定的数值。

从反应室（1）排出的排烟，可通过空气换热器（4）及气体冷却器（5）冷却，再用袋滤器（3）除尘，然后排向大气。

反应室（1）是由内径 330 mm、高 4 m 的不锈钢管构成的。反应室（1）的外面设有圆筒状的电加热器（2），这样就可以使反应室（1）内部的燃烧排气温度控制在规定的温度。脱硫脱硝剂从反应室的顶部入口（11）随着空气流一同注入到反应室（1）。

排烟中的 O_2 、 SO_2 、 NO_x 浓度可通过设置在反应室（1）的出口和袋滤器（3）出口的分析计（7）（8）分别进行测定。也

就是，在这些分析计（7）（8）中，用带有自身洗净装置金属烧结过滤器除尘后的排气导入到红外线式 SO_2 分析计及氧化锆式氧分析计中，对不同地方的 SO_2 及 O_2 进行分析。此外，在袋滤器（3）的出口进一步用化学发光式 NO_x 分析计进行 NO_x 分析，按照JIS法规定的湿式排气分析进行 SO_x 分析及吸收在吸收液中的全S分分析及 NH_4^+ 浓度分析。

用热电偶温度计测量在第1图中所表示出的各处温度；对于投入燃料量，细煤粉时，用计量装置测定消耗量，丙烷时，可用气体流量计测定；燃烧的空气量可用锐孔流量计测量；排气量可用文丘里型气体流量计（10）进行测量。此外，从燃料量及投入空气量计算出的理论排气量和实测排气量经常在一定的百分数内相一致，由此来确认各个计量仪器在正确工作。

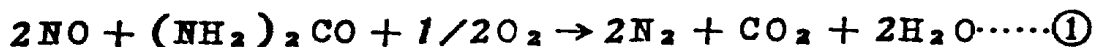
作为排气中的 SO_2 ，添加工业用的 SO_2 气体，调整添加量使排气中的 SO_2 浓度达到500ppm。

〔1〕尿素水溶液的脱硫脱硝反应

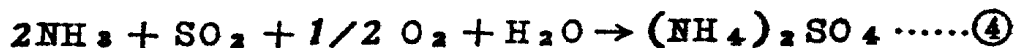
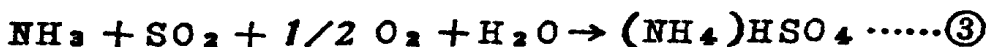
尿素显示脱硝反应这是公知的事情。但是同时也引起脱硫反应，是本发明者们通过试验后加以明确的。

这些反应可认为用以下的反应式表示。

（1）脱硝反应



（2）脱硫反应



此处，①式的脱硝反应已在文献中有所报道，但②～③式的反应是本发明者们所设想的反应式。经过这样的历程后硫酸或酸性硫酸才可以产生出呢，还是尿素和 SO_2 直接反应呢，在现阶段还不是很明确的，但如以后说明的那样，确实是生成了硫酸或酸性硫酸。

这里，使用第1图的试验装置，从入口（11）向在此装置的反应室（1）内部，将尿素水溶液以喷雾状吹入时的脱硫性能，或此时的脱硝性能分别表示在第2图和第3图上。在第2图中，横轴取作尿素和 SO_2 的摩尔当量比、纵轴取作脱硫率，将吹入位置的燃烧气温度作为参数。

从该图上可明确看出，对于脱硫，温度低时效率高，当温度为 750°C 、当量比为1.1左右时，几乎可进行100%的脱硫。

此时，燃烧排气条件如下：

燃料：丙烷

SO_2 浓度：500 ppm

NO_x 浓度：170 ppm～60 ppm*

燃烧排气量：90～100 $\text{NM}^3/\text{时}$

尿素水溶液浓度：25～50 g/l

（注）* 根据燃烧的温度 NO_x 的发生的程度也不同。

在第3图中，横轴取作吹入位置的温度、纵轴取作脱硝率。

该图是将尿素和 NO_x 的摩尔当量比固定在5时的数据标绘而成的。从第3图可以看出吹入位置的温度在 820°C 以上时的脱硝率约为80%，在此温度以下，随着温度的下降，脱硝率有逐渐下降的趋势。此外，在超过 1150°C 的温度时，脱硝率有下降趋势，而在本图中未表示出其关系。

以下，将通过本试验时第1图所表示的袋滤器(3)的出口侧的烧结过滤器后的排气，按照JIS规定的方法用水洗净，然后分别用1/10N苛性钠标准液的容量分析及硫酸钡沉淀法的重量分析求出溶解含有在此洗净液中的硫酸量及总硫量。此外，用氨离子电极分析计求出该溶液中的氨浓度。从这些分析结果，由总硫量求出计算的 SO_4 量(A)，由硫酸量求出计算的 SO_4 量(B)，算出用于(A-B)量反应所需的 NH_4^+ 的量。并且，确认此时吸收液中不存在 SO_3^{--} ，所有的均以 SO_4^{--} 形式存在。

第4图表示计算出的 NH_4^+ 量和由离子电极分析计求出的 NH_4^+ 量的相关关系。

在该图中，反应物质假定为硫铵，经过换算后，分布在斜率为1上的各点上，可证明其反应物为硫铵。此外，对于尿素的添加当量比低的试验，显示在第4图的 NH_4^+ 换算值小的部分。此时，可假定为酸性硫铵，各点分布在换算后斜率为1/2直线上，证明了此时的反应物为酸性硫铵，很明显是上述反应式②~④作用的结果。

这种硫铵反应物，可以认为是含在通过袋滤器及烧结过滤器的排气中，本方法中的硫铵等生成物是以烟雾状或气体状存在着。如果这些是固体的话，就应在袋滤器的滤面上或烧结过滤器上观察到这些反应物的堆积物，可是在本试验中，经过长时间的操作后，也未看到在这些表面上有反应物的堆积物。此外，作为本试验的一环，即使在煤粉燃烧时添加尿素水，由袋滤器捕集的含在烟灰中的 NH_4^+ 量，大多数情况也只是痕迹程度。

从以上的事实可明显地看出，添加尿素进行脱硫反应而生成的物质为硫铵或酸性硫铵，这些物质在100℃以上的气雾中，是以气体

或烟雾状态存在，用袋滤器是不能捕集到的。

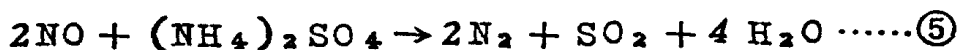
(2) 硫铵的脱硫脱硝性能

由于硫铵在其组成上含有 SO_4^{--} ，所以把它作为炉内脱硫脱硝剂使用时，担心硫铵在分解时会放出 SO_2 ，因此在常识上一般不作为脱硫脱硝剂使用。

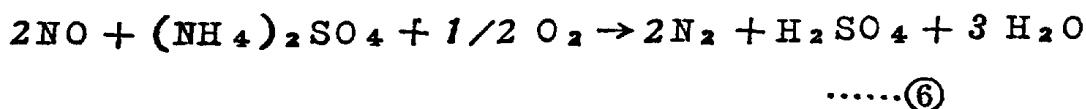
可是，根据本发明者们的试验结果，如后述的说明，明确地发现了硫铵可以起到脱硫脱硝的反应作用

(1) 脱硝反应

(i) 高温区：

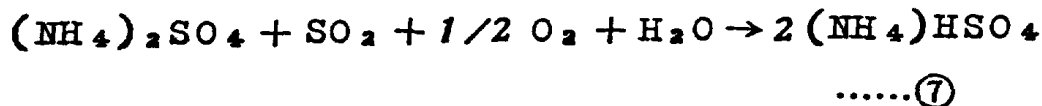


(ii) 中温区：



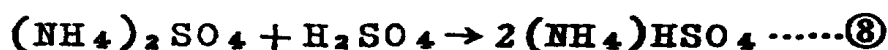
上述⑤式的反应是在高温下发生的反应，在这种条件下，很明显放出 SO_2 。⑥式的反应是在中温区下发生的反应，在这种条件下，可发生脱硝，可是未看到脱硫现象。

(2) 脱硫反应



在比较低的温度区，即使硫铵也可发生脱硫反应，这可以认为如⑦式的反应，硫铵在吸收了 SO_2 后被氧化，在形成酸性硫铵的过程中发生了脱硫作用。

此外，可以认为在⑥式反应中生成的硫酸按照以下的⑨式的反应而生成酸性硫铵。



为了确认这些反应，可用上述以尿素进行脱硫脱硝试验完全相同的条件，测定将硫铵浓度为 40 g/l 的水溶液从入口（11）喷雾供给到第1图所示的反应室（1）内时的脱硫脱硝特性。

第5图表示了将硫铵水溶液和排气中的 SO_2 的摩尔当量比设定约为1时的温度和脱硫率的关系。

该图中，横轴取作溶液喷射位置上的排气温度，纵轴取作炉内脱硫率。脱硫率表示—（负数）时，证明了由于硫铵的分解反应，放出了 SO_2 。

从第5图可以看出以硫铵水溶液作为脱硫脱硝剂使用时，温度在 800°C 以下时，也发生若干脱硫反应，这可认为是上述⑦式反应的作用结果。

在温度 900°C 以上的气雾中，可以观察到由⑤式反应而放出的 SO_2 ，此时脱硫率显示负值。在这些脱硝反应和 NO_x 放出反应的中间温度区中⑤～⑧的反应复杂地络合交错在一起，数据的分散度比较大，可能就是上述反应络合的原因。以上在脱硫反应现象发生时，也可观察到脱硝反应。

第6图显示了此时的脱硝特性。

该图的构成与第5图一样，但纵轴表示炉内脱硝率。

从第6图可以看出，对于脱硝反应，温度高时，脱硝率高，以 800°C 左右为界限，在此温度以下时，脱硝率趋于固定在60%。

此外，在 800°C 以上时，因为同时有 SO_2 放出，所以认为反应是按照⑤式进行的，在此以下的温度时，假定是按照⑥式的反应进行的。

再者，在该图上所显示的脱硝率是以不添加硫铵时，由丙烷燃烧所发生的 NO_x 为基准的，例如，吹入位置的温度在 1100°C 时，发生的 NO_x 值为 170ppm 、 700°C 时，为 60ppm ，分别根据温度变化，发生的 NO_x 基准值也是不同的。

以下，为了确认硫铵水溶液喷射时，伴随脱硫脱硝反应的生成物，用与上述添加尿素的同样方式，如第4图所示，从换算 NH_4^+ 浓度值和离子电极分析得到的 NH_4^+ 浓度的相对关系表示在第7图上。从该图可明显地看出生成物为硫铵或酸性硫铵，按照⑦式及⑧式记载的反应，酸性硫铵从尿素添加时开始就可以大量的生成。

从以上的事实明显地看出硫铵水溶液，可根据反应条件引起脱硫脱硝反应，其反应物为酸性硫铵。

此外，在第7图所表示的硫铵是与⑤~⑧式反应无关的硫铵，它们未反应直接排向系统外而被捕集。

〔3〕氨的脱硫脱硝性能

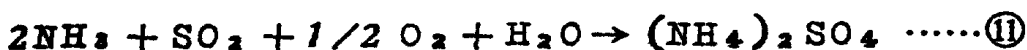
众所周知，氨具有对 NO_x 的还原作用，在作为脱硝剂使用时，为了提高反应效率，通常要与催化剂并用。

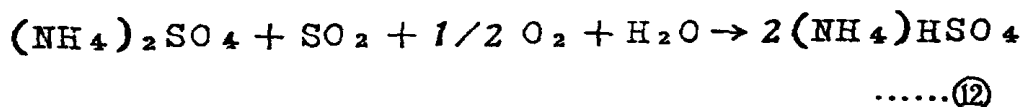
再者，将 SO_2 气通入到氨水中，进而投入过量的空气时，则氨与 SO_2 及 O_2 很容易地进行反应，而生成硫铵，这是一般所熟知的。此时的反应如下。

（1）脱硝反应



（2）脱硫反应





作为脱硫脱硝剂的氨向炉内喷射时，对于脱硝，与和催化剂并用时比较，反应效率比较低，期待更加好的效果。

从入口（11）向第1图表示的反应室（1）内添加氨气时的脱硝性能表示在第8图上。

该图的横轴取作向排气中添加的氨气浓度，纵轴取作那时的脱硝率及脱硫率。

试验时的排气条件：

燃料：丙烷和细煤粉的混烧

燃烧排气量：105 N m³/时

添加位置的温度：800℃

SO₂ 浓度：800 ppm

NO_x 浓度：200 ppm

从第8图可明显地看出，对于氨的脱硝性能，在其添加量为600 ppm（NH₃/NO 当量比=3）以上的范围时，脱硝率为70%，在此以上，即使再增加添加量，脱硝率也不增加，而保持一定的值。

可是，此时如第8图所示那样，在炉内完全不能发生脱硫反应，将无水的氨气添加到高温区的方法是不能得到脱硫效果。这可以认为由于没有必要的水存在，不能按⑪式进行反应和反应温度过高的原因而造成的。

如前所述，在有充分水的存在下⑪式的反应可以容易地进行。因此，研究了将氨气以氨水形式，在500℃以下的低温部分，而且在

十分湿的状态即半湿式状态的脱硫反应。此时的试验结果附记在第8图中。

从该图可明显地看出，通过将必要的水添加到⑪式的反应中，则很容易用氨进行脱硫反应。

〔4〕硫铵或酸性硫铵对水的吸收

如前所述，使用尿素、硫铵及氨水作为脱硫脱硝剂进行脱硫脱硝反应后的付产物为硫铵或酸性硫铵，在100℃的排气中，它们是以烟雾状或气体状存在的。

此外，它们是对水溶解性很高的物质，所以使用以水作为介质的简单湿式排气洗净装置很容易地进行吸收捕集。

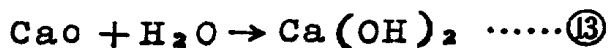
例如，在上述湿式分析中使用吸收瓶那样简单的排气洗净装置进行检查的结果， NH_4^+ 在第1吸收瓶中全部被捕集，从第2吸收瓶几乎就检不出 NH_4^+ 的存在，其吸收性很好。

〔5〕从硫铵或酸性硫铵的石膏反应结晶析出

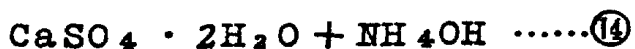
本发明者们研究了从硫铵或酸性硫铵付产出石膏并回收氨的方法。将生石灰或消石灰投入到硫铵或酸性硫铵的水溶液中，研究其反应。

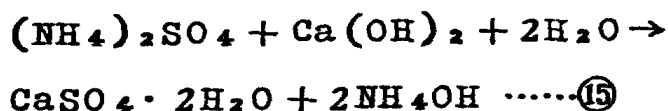
这些反应可假定按下式进行的。

(1) 生石灰投入水中后生成消石灰：

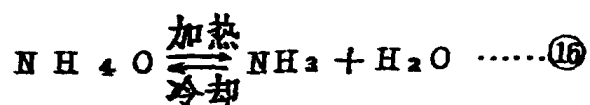


(2) 消石灰和硫铵或酸性硫铵反应，析出石膏：





(3) 氨水通过加热以蒸汽或气体状放出氨气。



将其冷却时则还原成氨水。

这里⑬式及⑯式是公知的反应式，而⑭式及⑮式有必要加以确认。

本发明者们为了确认⑭式及⑮式的反应，通过简单的玻璃制试验装置进行了反应试验。在此试验中，将硫酸铵水溶液 500 ml 加入 1000 ml 容量的烧瓶中，向其中投入消石灰后，加热此溶液，使之沸腾蒸发，将此发生的蒸气用里比亚冷却管冷却凝缩，进而将此凝缩液注入到稀硫酸溶液中，将 NH_4^+ 成分吸收在该液体中并反应。此时对这种吸收液每 10 分钟要更换一次新鲜稀硫酸液，更换 6 次，即继续 60 分钟。用氨离子电极法，对这样得到的吸收液进行 NH_4^+ 量分析，研究其反应经过。

由此反应放出 NH_4^+ 量的时间经过和其累积量的关系表示在第 9 图中。

该图中 (A) 及 (B) 的试验条件如下：

反应试验条件

项 目	A	B
硫铵水溶液量 (m l)	5 0 0	5 0 0
硫铵水溶液浓度 (g / l)	4 0	4 0
消石灰添加量 (g)	1 5	2 2
反应温度 (℃)	100 ~ 102	100 ~ 102
反应时间 (分)	6 0	6 0
NH_4^+ 吸收用 3 0 % 稀硫酸 液量 (m l)	5 0	5 0

(A) 及 (B) 的条件不同，只是在于消石灰添加量不一样，其他都是在同一条件下进行。

从第 9 图可以明显地看出，消石灰和硫铵相当容易反应，在 (A) 的情况下，投入硫铵的 NH_4^+ 量的约 8 0 % 在 6 0 分钟内反应，在 (B) 的情况下，9 0 % 都可进行反应。

此外，残液中 NH_4^+ 量和放出的 NH_4^+ 量的相加值与最初投入的硫铵中 NH_4^+ 量几乎一致，收支是平衡的。

从这个结果，可以确认很容易地进行⑮式所表示的反应。另外，此反应是与消石灰的投入量即溶液中碱的浓度有关系，因此投入 2 2 g 时的 (B) 要比投入 1 5 g 时的 (A)，其反应速度要大。

再者，虽然⑭式的反应尚不能确定，可是从理论上可以推断比⑮式有更大的反应速度。

〔 6 〕石膏及氨的回收

将上述反应后的石膏浆液，用滤纸进行吸滤试验，可简单地进行

固液分离。滤液是清澄的，并未看到有固体物通过的样子。

此外，在分离得到的石膏中，还残留有大量未反应的消石灰，所以要将其作成制品时，对于降低消石灰的残留量、或残留消石灰的石膏化方面，还有必要进一步研究。

关于氨气的回收，如上所述，只要将反应蒸气冷却凝缩，就可简单地回收氨，不用特别装置，回收损失就可以为零。

在滤液中，还残留有未反应的硫铵成分，可把它与上述的氨水再次混合，可作为项目〔1〕记载的脱硫脱硝剂再次使用。

〔7〕试验结果的总结

整理以上的研究成果，结论如下：

（1）过程1中的炉内脱硫脱硝反应

i) 尿素水溶液具有优良的脱硫脱硝性能，当尿素/ SO_2 的当量比为1.1时，可以预见有100%的脱硫作用。其性能受到喷射投入位置温度的影响。对于脱硝，在800℃以上的温度区中可得到约80%的脱硝率，此时的反应式可假定为①~④式。

ii) 硫铵水溶液也有脱硫脱硝效果。但温度对此有很大的影响，在800℃以上时，可发生再放出 SO_2 反应。此外，脱硫脱硝显示了相反的作用，若提高脱硝效果时，就可能关系到 SO_2 的放出。此时的反应式可假定为⑤~⑧式，这些表示着它们的复杂关系。从这个事实可以看出硫铵具有60%以上的脱硝效果。

iii) 氨气具有优良的脱硝性能，例如，在800℃时，氨/ NO_x 当量比为3时，可得到70%的脱硝率。此时，反应按⑩式进行。

氨在无水状态时，完全看不到脱硫效果。可是在湿的状态时，可

以得到很大的脱硫效果，其反应按⑪式及⑫式进行。

Ⅳ) 上述i)~iii)的反应付产物是硫铵或酸性硫铵，它们在炉内反应后，以烟雾状或气体状存在于燃烧的排气中，由于在气体温度100℃以上的气雾中是不以粒子形式存在，所以用袋滤器等集尘装置不能捕集。

另外，它们也可能以痕迹量的程度吸附在煤粉燃烧时所产生的烟灰中，通过集尘装置。

(2) 过程Ⅱ中的硫铵或酸性硫铵的吸收

作为过程Ⅰ的生成物硫铵或酸性硫铵对水的溶解性很大，所以用简单的洗净装置就可以全部回收。

(3) 过程Ⅲ中的石膏反应结晶析出和氨的回收

硫铵或酸性硫铵容易与消石灰反应，会发生析出石膏和放出氨气。对这个反应可假定为⑬~⑭式。

此时析出的石膏结晶其过滤性好，容易地进行固液分离。另外，滤液中也没有石膏的混入，是清澄液体。

再者，对于放出的氨气，通过冷却凝缩操作可容易地加以回收。

(4) 由过程Ⅳ氨及硫铵水溶液的回收再循环使用过程Ⅲ而得到的氨，以氨水形式与滤液中的硫铵水溶液混合，再次用于过程Ⅰ的脱硫脱硝剂。

实施例

以下，根据附图通过实施例具体地说明本发明。

实施例1

从以上说明的种种试验可以看出，将尿素、硫铵、酸性硫铵及氨分别单独地或混合形式地均一地喷射到炉内，进行炉内脱硫脱硝反应

后，再用洗净装置回收含在燃烧排气中作为付产物的硫铵或酸性硫铵的气体或烟雾气，进而在上述得到的付产物水溶液中添加生石灰或消石灰进行石膏结晶析出反应，回收石膏，此时，含在滤液中的硫铵及由于反应而产生的氨可再次作为脱硫脱硝剂使用。

用此方法，脱硫脱硝剂的消耗量相当少， SO_2 最终可以石膏形式回收。

作为具有以上特征的工艺例子，可由第10图所表示的由本发明者们发明的工艺实例加以说明。

对于第10图的流程图加以详细说明，在锅炉本体(21)的燃烧装置(22)上，供给作为燃料的细煤粉。在此发生的燃烧排气通过管群(23)及废气予热器(24)时，热被充分吸收，用集尘装置(25)捕集灰分后，经过排气洗净装置(26)即吸收塔，再用诱导排风机(27)导向烟囱后，排出系统外。

在上述排气流中，用本工艺方法，将氨水及硫铵或酸性硫铵水溶液以混合形式，从设置在锅炉本体(21)比较高温度部分的喷咀(40)均匀地喷雾分散在炉内的温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区中，主要进行第1阶段的炉内脱硝反应及若干的脱硫反应。接着，从设置在锅炉本体(21)比较低温度部分的喷咀(41)，将尿素水溶液均匀分散到炉内温度 900°C 以下 500°C 以上范围的中流区中，主要进行炉内脱硫及第2阶段的脱硝反应。这些由炉内脱硫脱硝反应而付产的硫铵或酸性硫铵，由于在高温的燃烧排气中是以烟雾状或气体状存在的，所以可通过锅炉管群(23)、废气予热器(24)及集尘装置(25)，用排气洗净装置(26)以水溶液形式回收。

此外，如果排气成为白烟的问题出现时，可在排气洗净装置（26）的后流上，设置加热装置。

向排气洗净装置（26），为了补充蒸发失掉的冷却水而供给工艺水，并且为防止吸收液的雾化，是通过设置在上段的洒水装置向塔内散布的。硫铵等的烟雾或气体可通过由循环泵（29）循环使用的吸收液，从下段喷嘴散布在塔内后，吸收在该吸收液内。此吸收液即硫铵或酸性硫铵水溶液的一部分，接着导入到反应结晶析出槽（30）中。向该槽内，进一步投入生石灰或消石灰，用搅拌机（31）的叶片（32）充分地将上述溶液进行混合。在反应结晶析出槽（30）内部，硫铵或酸性硫铵和消石灰反应，开始析出石膏。此时，为了在反应结晶析出槽（30）内加速反应，最好使其处于加热状态，升温的方法，可吹入蒸汽或按装加热装置。

由此反应析出的石膏，接着在固液分离装置（33）进行固液分离，然后排出系统外。此外，由固液分离装置（33）出来的滤液，通过泵（34）升压后，可循环再使用。

另一方面，由于反应产生的含有水蒸汽的氨气，用压缩机（35）加压，进而经过冷却凝缩器（36）使之成为氨水，贮存在容器（37）中。把此液体经过泵（38）升压后，与固液分离装置（33）出来的滤液混合，这种混合液从喷嘴（40）或喷嘴（41）均一地分散到炉内，作为脱硫脱硝剂再次使用。此外，根据需要，这种混合液，可从废气预热器（24）下流的喷嘴（44）均一分散供给到从炉出口到下流温度500℃以下的下流区中，用于第2阶段的脱硫反应。

主要用于脱硫用的上述尿素，首先在装有搅拌机（39）的溶液

配置槽 (4 2) 内溶解在工艺水中, 进而用泵加压后, 通过喷咀 (4 1) 均一地分散到炉内, 进行上述炉内脱硫反应及第 2 阶段的脱硝反应。

此时, 可将应送往喷咀 (4 0) 的再循环氨水—硫酸铵水的混合液的一部分与此尿素液混合, 以此来降低尿素的消耗量。此外, 由于上述再循环混合液去往喷咀 (4 0) 和 (4 1) 的分配量不同, 可使脱硫和脱硝的程度有所变化, 因此, 有必要设定分配量的最佳值。

作为具体的应用例, 可按照第 1 0 图说明其脱硫脱硝性能及药剂等的消耗量。

此外, 第 1 0 图中记载的〈〉记号, 表示了在该处的物料收支情况。从以下记述的事例可明显地看出, 在本工艺中, 脱硫率为 9 7 . 5 %、脱硝率为 7 0 %, 进而每小时可得到石膏 1 2 9 7 K g, 在炉内很有效地进行了脱硫脱硝。

〈 1 〉煤燃烧而产生的灰气规格

煤的种类 : 豪州煤

煤的燃烧量: 2 1 吨/小时

燃烧排气量: 2 1 2 . 0 0 0 N m³ / 时

排气组成

C O₂ 1 4 . 5 % (体积)

O₂ 3 . 3 % (体积)

H₂O 8 . 4 % (体积)

S O₂ 8 0 0 p p m

N O_x 2 0 0 p p m (N O_x 抑制燃烧后)

〈2〉炉内脱硫脱硝后的灰气规格（烟囱入口）

SO_2 20 ppm

NO_x 60 ppm

〈3〉第1阶段的脱硫脱硝剂规格

（从喷嘴（40）向炉内分散溶液的规格）

供给的溶液量：1.2 m³ / 小时

溶液组成：

硫铵：3.5% （重量）

氨水：14.8% （重量）

水：81.7% （重量）

〈4〉第2阶段的脱硫脱硝剂规格

（从喷嘴（41）向炉内分散的溶液规格）

供给的溶液量：2.5 m³ / 小时

溶液组成

尿素：7.0% （重量）（192 Kg / 小时）

硫铵：2.8% （重量）

氨水：11.6% （重量）

水：81.7% （重量）

〈5〉生石灰供给量：434 Kg / 小时

〈6〉蒸汽供给量：约1000 Kg / 小时

〈7〉向反应晶析槽供给的吸收液

供给的溶液量：5.2 m³ / 小时

溶液组成：

硫铵：30.8%（重量）

水：69.3%（重量）

〈8〉石膏付产物量：1297 kg/小时

（但是含有2.2%消石灰）

实施例2

第11图表示用于本发明的其他工艺实例。以下详细地说明该图的流程图，将细煤粉燃料供给到锅炉本体（51）的燃烧装置（52）上。这里发生的燃烧排气，通过锅炉管群（53）及废气预热器（54）时，热量充分被吸收，用集尘装置（55）捕集灰分后，经过排气洗净装置（56）即吸收塔，用诱导排风机（57），引向烟囱后，排出系统外，由废气予热器（54）及集尘装置（55）捕集到的灰分是含有无水石膏的烟灰。

上述排气流中，对于本工艺方法来说，在贮槽（64）内的碳酸钙粉末通过用空气气送，由设置在锅炉本体（51）比较高温度部分的喷咀（60）均匀地喷雾分散到炉内温度1100℃以下700℃以上范围的上流区，主要是进行第1阶段的炉内脱硝反应及若干的脱硫反应。接着，从设置在锅炉本体（51）的比较低温部分的喷咀（61），将尿素水溶液均匀地分散到炉内温度900℃以下500℃以上范围的中流区中，主要进行炉内脱硫及第2阶段的脱硝反应。此尿素水溶液是在装有搅拌机（69）的溶液配置槽（62）中配置的，然后用泵（63）升压为尿素的单独水溶液。这些从炉内脱硫脱硝反应而付产出的硫铵或酸性硫铵，由于在高温的燃烧排气中以烟雾状或气体状存在，所以可通过锅炉管群（53）、废气预热管（54）及集尘装置（55），由排气洗净装置（56），以水溶液形式回收。

此外，当排气成为白烟时，可在排气洗净装置（56）的后面设置加热装置。

向排气洗净装置（56），为了补充蒸发失掉的冷却水而供给工艺水，并且为防止吸收液的雾化，可通过设置在上段的洒水装置将此水散布在塔内。硫酸等的烟雾或气体，可用由循环泵（59）循环使用的吸收液，从下段喷嘴散布在塔内后，吸收在该吸收液内。此吸收液即硫酸或酸性硫酸水溶液的一部分，通过泵（65）送入到喷嘴（60）或此喷嘴（60）上方的喷嘴（66）中，从这里，使其均一地分散到炉内温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区中。另外，根据需要，此吸收液，可从废气预热器（54）下流的喷嘴（74）均一地分散到从炉出口到下流温度 500°C 以下的下流区，用于第2阶段的脱硫反应。

实施例3

第12图表示使用本发明的另一个工艺实施例。以下对该图的流程加以详细说明，将细煤粉燃料供给到锅炉本体（81）的燃烧装置（82）中，这里所发生的燃烧排气通过锅炉管群（83）及废气预热器（84）时，热量被充分吸收，用集尘装置（85）捕集灰分后，经过排气洗净装置（56）即吸收塔，由诱导排风机（87）引向烟囱（88）后，排向系统外。由废气予热器（84）和集尘装置（85）捕集的烟灰，可送入到后述的石膏反应槽（95）中。

上述排气流中，对于本工艺方法，可将贮槽（94）内碳酸钙粉末，通过用空气气送，从设置在锅炉本体（81）比较高温度部分的喷嘴（90）均一地喷雾分散到火炉内温度 1100°C 以下 700°C 以上范围的上流区，主要进行第1阶段的炉内脱硝反应及若干的脱硫

反应。接着，将尿素水溶液从设置在锅炉本体（81）比较低温部分的喷咀（91）均一地分散到炉内温度900℃以下500℃以上范围的中流区中，主要是进行炉内脱硫及第2阶段的脱硝反应。此尿素水溶液是在装有搅拌机（99）的溶液配置槽中配置，用泵（93）升压后的单独尿素水溶液或这种单独的尿素水溶液与后述从喷咀（116）向炉内分散水溶液的混合液。在炉内脱硫脱硝反应付产出的硫铵或酸性硫铵，由于在高温的燃烧排气中是以烟雾状或气体状存在的，所以可通过锅炉管群（83）、废气预热器（84）及集尘装置（85），用排气洗净装置（86）以水溶液形式回收。

此外，若排气为白烟时，可在排气洗净装置的后面设置加热装置。

向排气洗净装置（86）供给工艺水以便补充蒸发而失掉的冷却水，为了防止吸收液雾化，通过设置在上段的洒水装置，把水散布在塔内。通过循环泵（89）循环使用的吸收液从下段喷咀散布在塔内，使硫铵等烟雾或气体吸收在该吸收液中。此吸收液即硫铵或酸性硫铵水溶液的一部分，送往带有搅拌机（101）的石膏反应槽（95）中，在此与捕集的烟灰进行反应。通过此反应得到的含有析出石膏二水盐的烟灰，接着在固液分离装置（103）固液分离后，排到系统外。此外，由固液分离装置（103）出来的滤液贮存在贮槽（96）中，接着用泵（104）升压后，循环使用。

另一方面，由于反应而产生的含有水蒸汽的氨气经过冷却凝缩器（106）而成为氨水，贮存在容器（107）中。把它进而用泵（108）升压后，与从固液分离装置（103）出来的滤液混合，并将此混合液送往设置在喷咀（90）上方的喷咀（116）中，从这里分散供给到炉内温度1100℃以下700℃以上范围的上流区

中，作为脱硫脱硝剂再加以使用。此外，在必要时，此混合液还可以从废气预热器（84）下流的喷咀（114），均一分散到从炉出口到下流的温度500℃以下的下流区，用来进行第2阶段的脱硫反应。

使用本发明的炉内同时脱硫脱硝方法，如以上的构成，可以低成本实施脱硫脱硝，而且还可以发挥优良的脱硫脱硝性能。进而，还可以捕集从排气处理过程出来的未反应的氨或者生成的硫铵或酸性硫铵，可供给再使用。

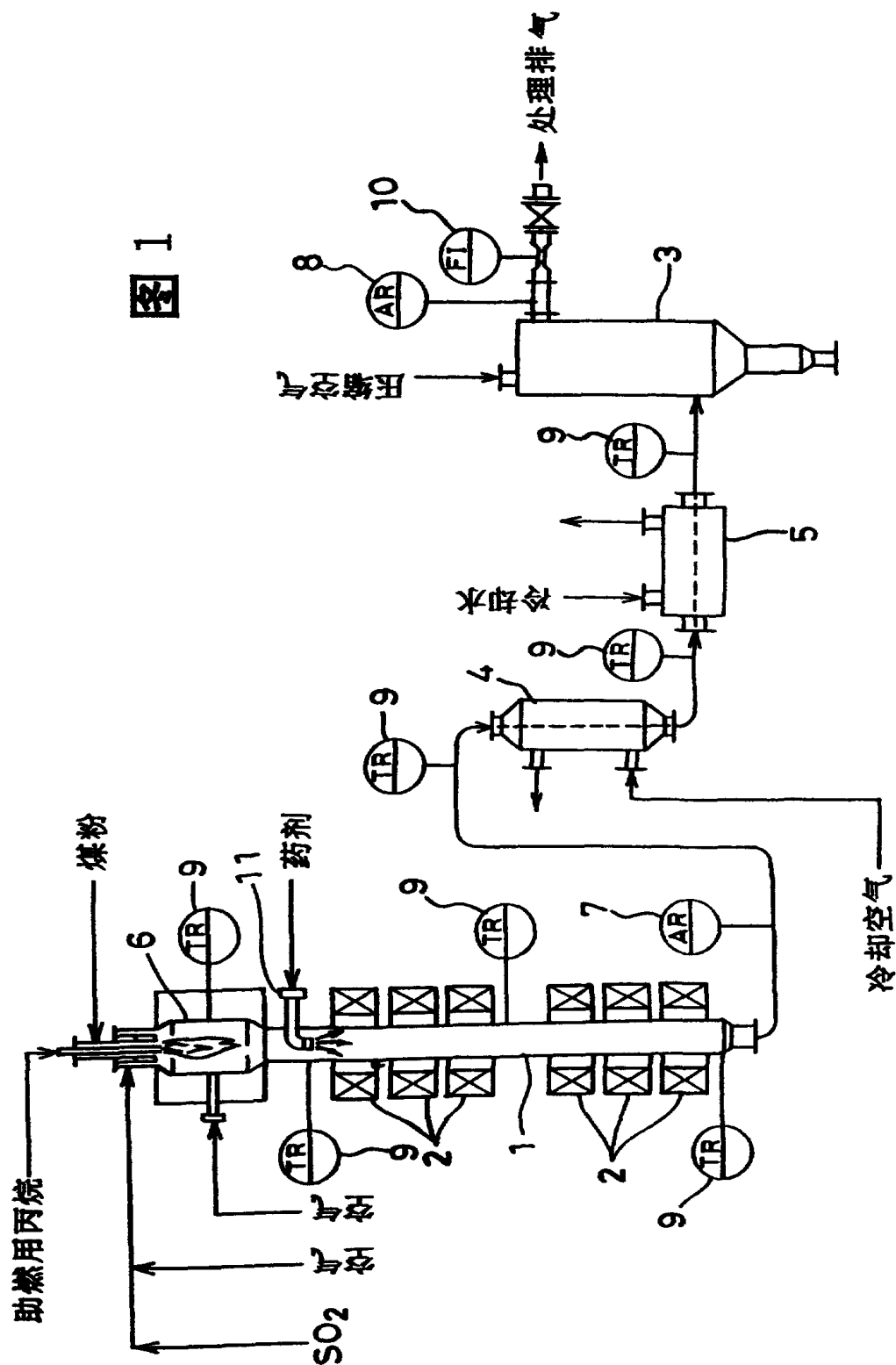


图 1

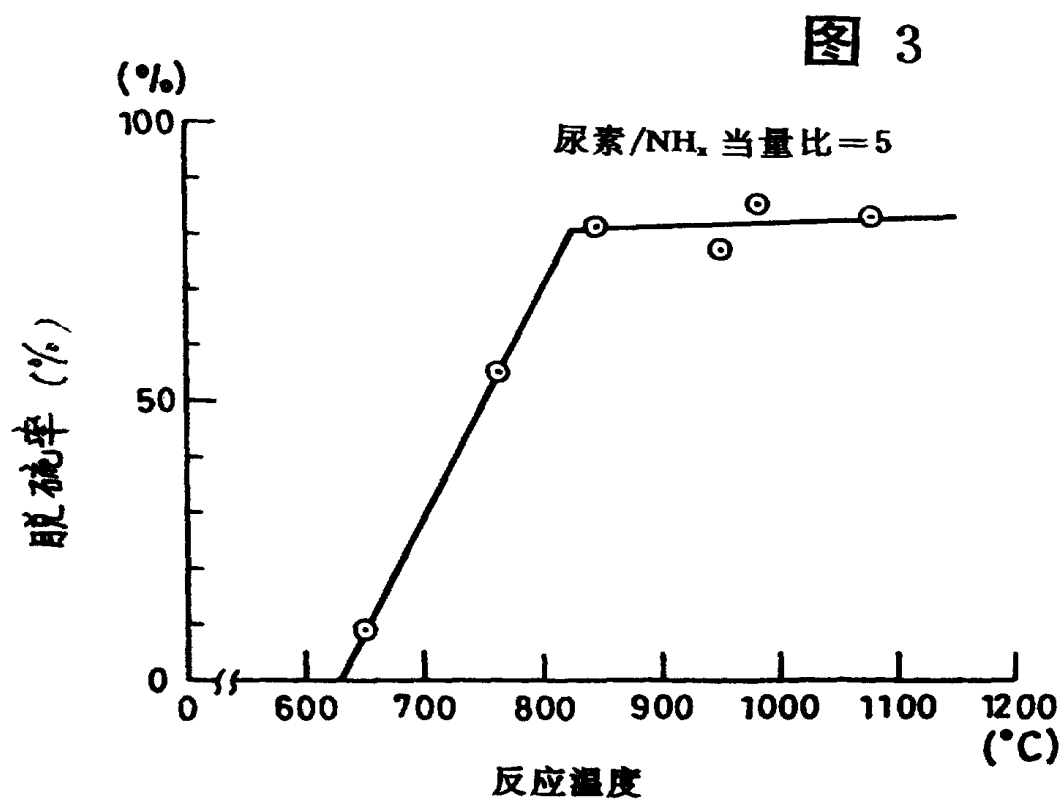
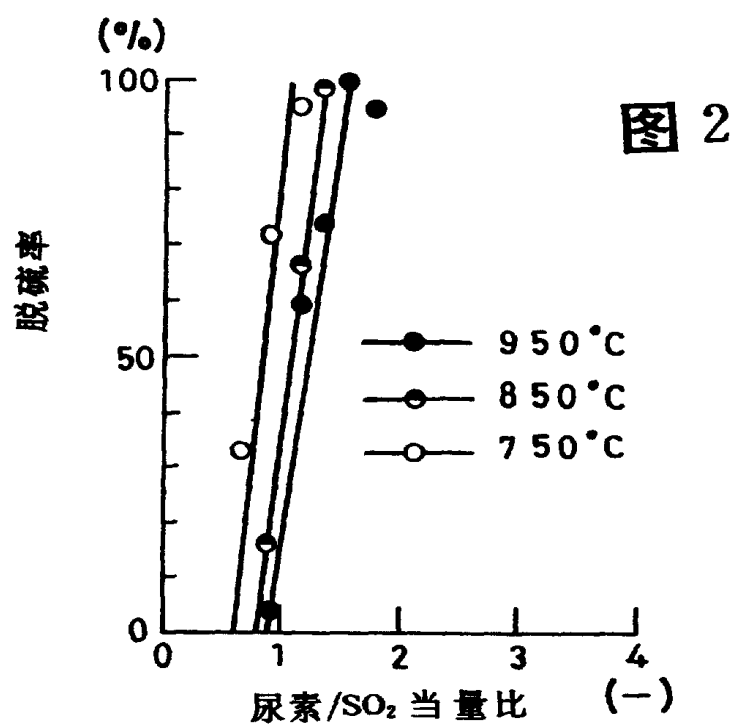


图 4

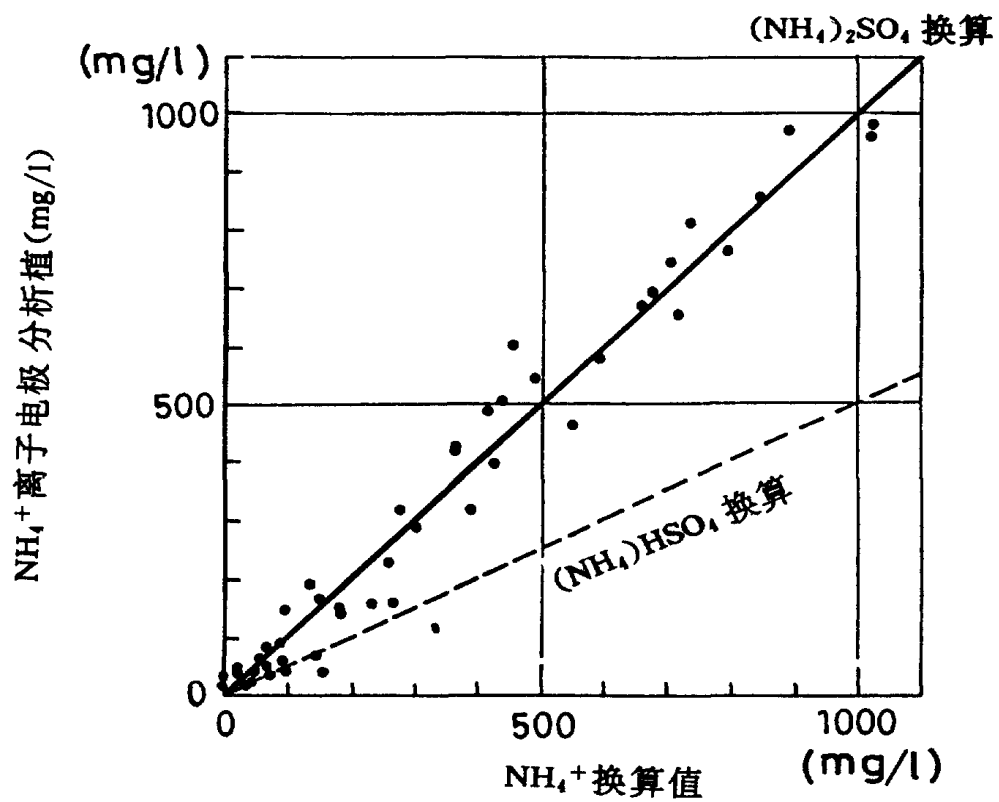


图 5

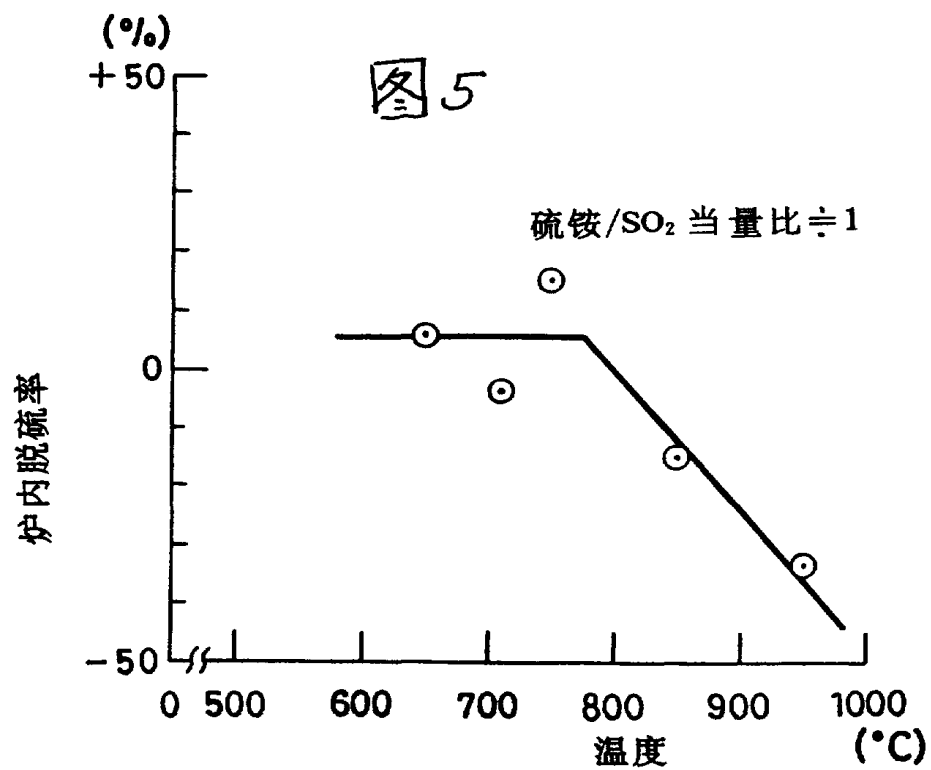


图 6

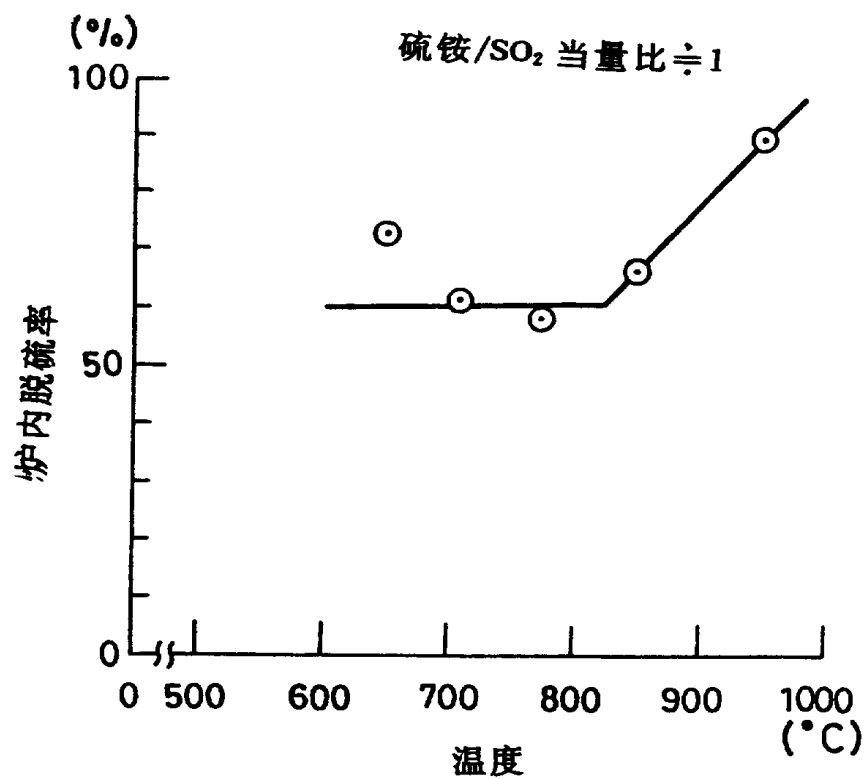


图 7

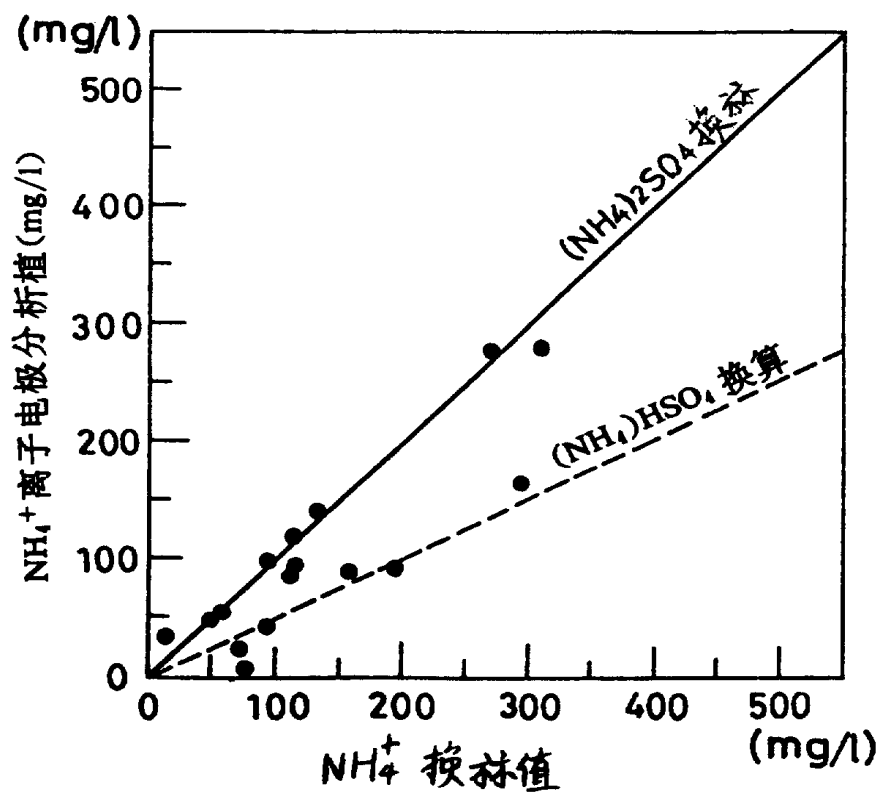


图 8

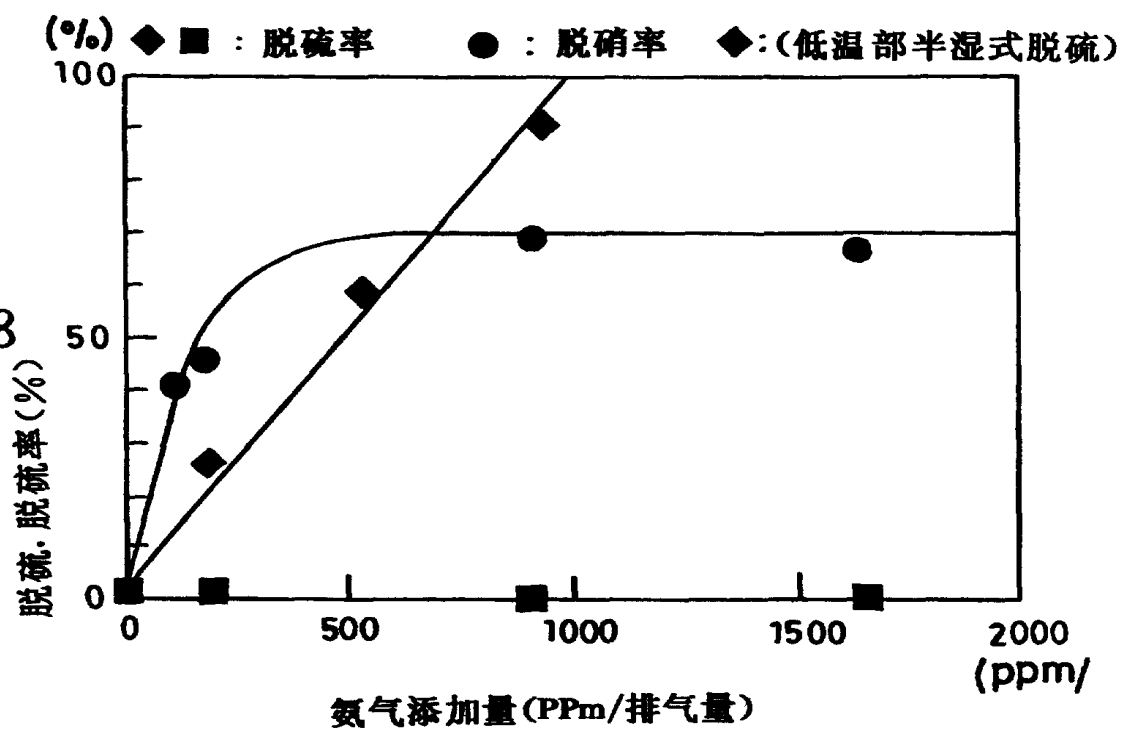
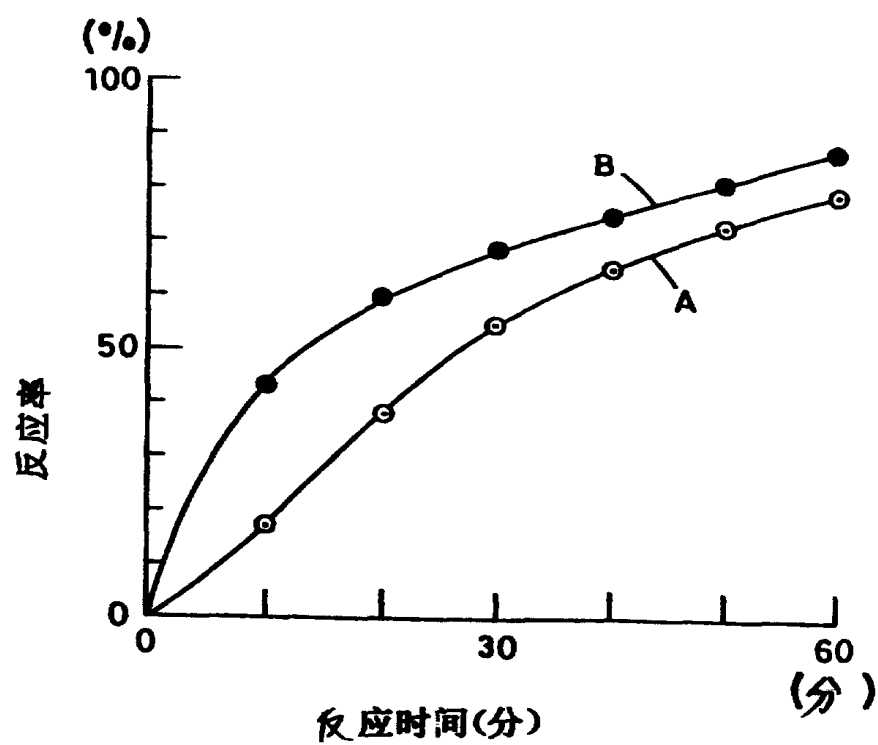


图 9



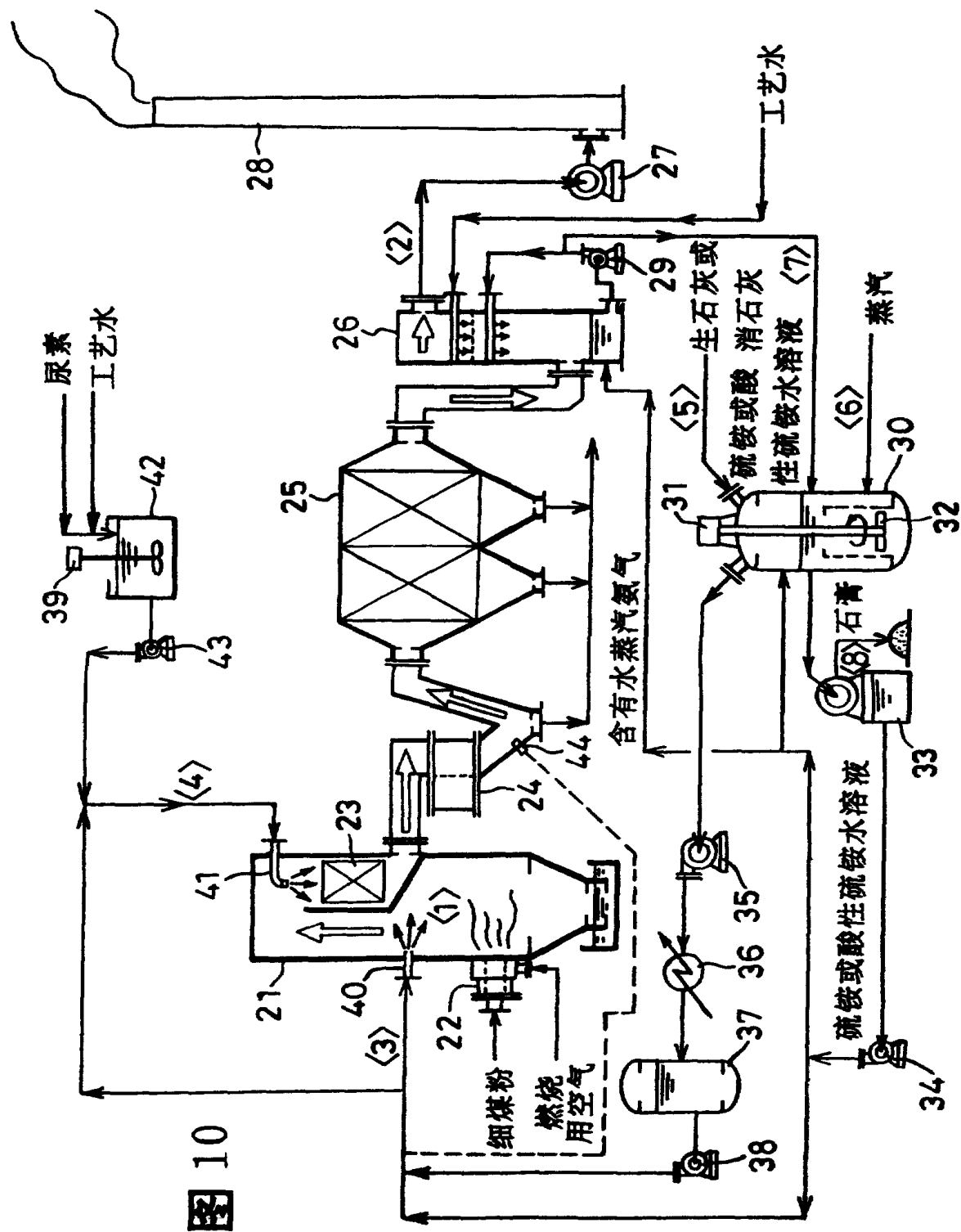


图 10

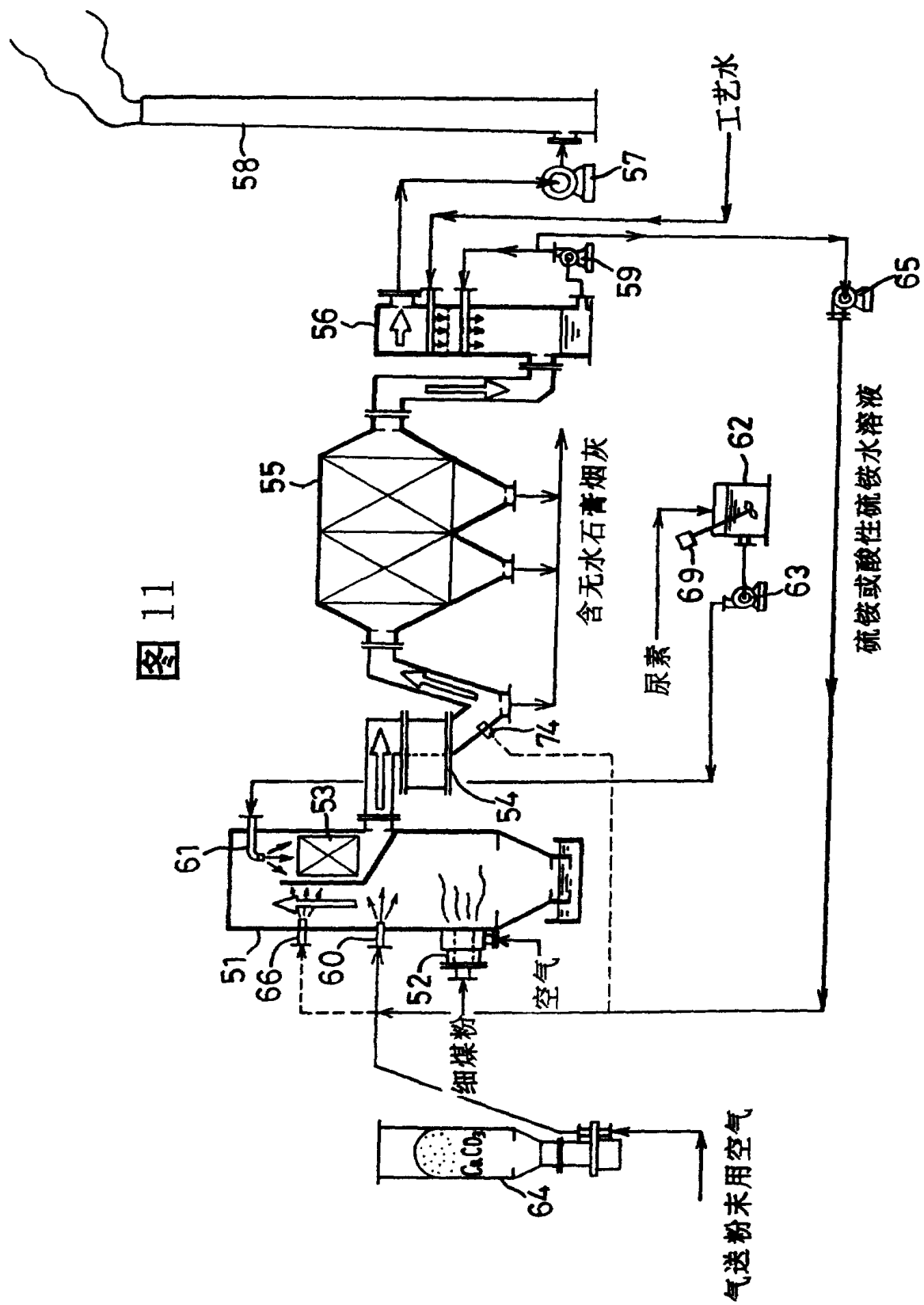


图 11

