



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102773001 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201210213149. 9

(22) 申请日 2012. 06. 27

(73) 专利权人 北京至清时光环保工程技术有限公司

地址 100097 北京市海淀区莲花池西路 16 号金鑫大厦 A 座 6 层

(72) 发明人 周琪

(51) Int. Cl.

B01D 53/80 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 昭 60-139322 A, 1985. 07. 24,

CN 201642976 U, 2010. 11. 24,

CN 101352645 A, 2009. 01. 28,

CN 201223771 Y, 2009. 04. 22,

CN 201223771 Y, 2009. 04. 22,

CN 1268415 C, 2006. 08. 09,

化工部工业炉设计技术中心站. 蒸汽雾化废液喷嘴及其焚烧炉. 《化学工业炉设计手册—设计

计算案例》. 化学工业出版社, 1988, (第 1 版), 蒋文举等. 烟气脱硝技术. 《烟气脱硫脱硝技术手册》. 化学工业出版社, 2007, (第 1 版),

审查员 窦雅玲

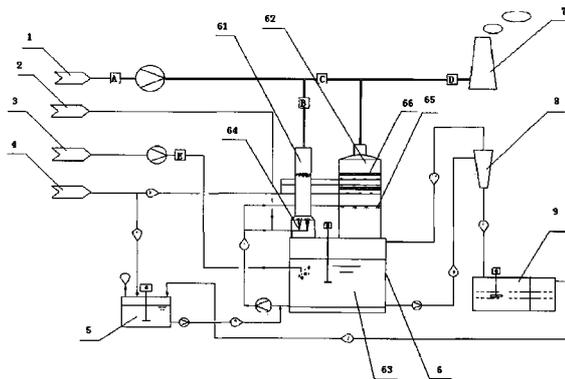
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

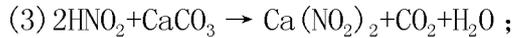
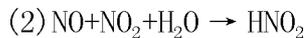
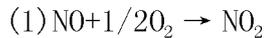
高温雾化湿法脱硝工艺系统及脱硝方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高温雾化湿法脱硝工艺系统以及脱硝方法, 利用包含石灰石、活性焦、催化剂和水的吸收剂浆液吸收并脱除烟气中的 NO_x, 生成 Ca(NO₃)₂, 并释放出 CO₂ 气体。本发明具有投资少、操作简单、脱硝效率高的优点; 并且使用的吸收剂无毒, 无刺激性, 危险性小, 储运方便、使用成本低; 特别适合应用于中小工业锅炉烟气以及生活采暖以及供热水锅炉的脱硝。



1. 一种高温雾化湿法脱硝方法,利用包含石灰石、活性焦、催化剂和水的吸收剂浆液吸收并脱除烟气中的NO_x,生成Ca(NO₃)₂,并释放出CO₂气体,其特征在于:包括第一反应步骤,该步骤利用200-500℃的高温蒸汽,与吸收剂浆液混合并从高温雾化装置中高速喷出与烟气逆向接触发生吸附和化学反应,主要化学反应为:



其中,所述吸收剂浆液中包括1.2-5wt%的石灰石、0.5-3.5wt%的活性焦、0.2-1.0wt%的催化剂;并且所述催化剂为Fe₂O₃、TiO_{2-x}和Cu₂B构成的组合物,其中X=0.2-0.8,并且各组分的含量分别为Fe₂O₃占35-50wt%、TiO_{2-x}占25-35wt%、Cu₂B占25-30wt%。

2. 根据权利要求1所述的高温雾化湿法脱硝方法,其特征在于还包括第二反应步骤,该步骤是对经过第一反应步骤处理的烟气,利用喷淋的雾化浆液继续与烟气反应。

3. 根据权利要求2所述的高温雾化湿法脱硝方法,其特征在于吸收剂浆液与烟气的比值为10-20L/m³,在第一反应步骤中烟气流速为20-25m/s,在第二反应步骤中,烟气流速为3-5m/s,高温蒸汽的温度为300-400℃。

高温雾化湿法脱硝工艺系统及脱硝方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烟气分离和净化的技术领域,具体的说本发明涉及一种采用气体液接触的手段,在高温雾化的条件下对烟气或尾气进行脱硝的工艺系统以及脱硝方法。本发明特别适用于中小型锅炉烟气脱硝工艺的应用。

背景技术

[0002] 我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国,也是世界上少数几个以煤为主要能源的国家之一。因此,我国大气污染以烟煤型为主,主要污染物是氮氧化物和烟尘。我国目前的大气环境状况仍不容乐观,酸雨污染有逐渐增加的趋势。据统计,长江以南、青藏高原以东以及四川盆地,酸雨中心 pH 值最低为 4.0,酸雨频率达到 80%。

[0003] 为了保护环境,实现可持续发展的目标,国家环保总局升级污染物排放标准,对烟气排放采取了更为严格的要求和措施;并且随着酸雨的频发,烟气脱硝(氮氧化物的脱除和净化)也日益成为烟气治理的重点。

[0004] 现有技术中,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、液相氧化-吸收技术、气相氧化-吸收技术等。

[0005] SCR 是目前最成熟的烟气脱硝技术,它是一种炉后脱硝方法,是利用还原剂(NH₃, 尿素)在金属催化剂作用下,选择性地与 NO_x 反应生成 NO₂ 和 H₂O,而不是被 O₂ 氧化,故称为“选择性”。目前世界上流行的 SCR 工艺主要分为氨法和尿素法两种。此两种方法都是利用氨对 NO_x 的还原功能,在催化剂的作用下将 NO_x (主要是 NO) 还原为对大气没有多少影响的 N₂ 和水,还原剂为 NH₃。此外,该技术对中、高硫煤的适应性差,烟气中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 难以在我国大力推广。

[0006] 烟气中 NO_x 本身是一种资源,而目前的氮氧化物的脱除工艺主要集中于 NO_x 的控制,忽略了氮元素的资源化利用。因此,提出一种经济可行、高效、能回收氮元素的烟气脱硝工艺不仅符合我国的国情,也拥有广阔的市场应用前景。在湿法脱硝技术中,氮氧化物的终产物是硝酸盐和亚硝酸盐,有可能实现氮元素的资源化利用。作为重要的化工原料,硝酸盐与亚硝酸盐都具有较高的经济价值,广泛应用于医药工业、有机合成及润滑油的腐蚀抑制剂,在混凝土制造中,又是一种优良的促进剂和防冻剂。

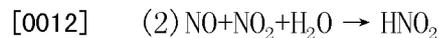
[0007] 专利申请 CN1923341A 公开了一种燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置及其方法,但其喷入臭氧的量较大,与一氧化氮的摩尔比约为 0.5-1.5,影响了该方法的经济性,并且氧化后易溶于水的高价态氮氧化物 NO₂、NO₃ 或 N₂O₅ 与碱液反应的过程中会生成硝酸盐和亚硝酸盐的混合物,吸收后的废水处理费用高,不利于资源的回收利用。

[0008] 专利申请 CN101352644A 公开了一种利用双氧水或臭氧氧化剂进行脱硝的方法,但由于氧化剂的使用量很大,影响了该方法的经济性。

发明内容

[0009] 针对现有技术中的脱硝技术需要使用还原剂氨水或液氨,或者强氧化剂臭氧或双氧水而导致的诸多技术问题,例如购置成本和运输成本高;而且这些物质极易挥发,具有强烈的刺激性,储运不当会有爆炸危险。本发明创造性地提出了一种高温雾化湿法脱硝工艺系统及脱硝方法,本发明的系统和方法采用石灰石、活性焦以及催化剂作为脱硝剂,能够有效地脱除烟气中的氮氧化物;而且相比于现有技术,还具有吸收剂无毒,无刺激性,危险性小;以及储运方便、使用成本低的优点。因为安全无毒,本发明的系统和方法还特别适合应用于人口密集地区,例如中小工业锅炉烟气以及生活采暖以及供热水锅炉的脱硝。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明的第一方面涉及一种高温雾化湿法脱硝方法,利用包含石灰石、活性焦、催化剂和水的吸收剂浆液吸收并脱除烟气中的 NO_x ,生成 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,并释放出 CO_2 气体,其特征在于:包括第一反应步骤,该步骤利用 $200\text{--}500^\circ\text{C}$ 的高温蒸汽,与吸收剂浆液混合并从高温雾化装置中高速喷出与烟气逆向接触发生吸附和化学反应,主要化学反应为:



[0014] 所述高温雾化湿法脱硝方法中,还包括第二反应步骤,该步骤是对经过第一反应步骤处理的烟气,利用喷淋的雾化浆液继续与烟气反应。

[0015] 所述高温雾化湿法脱硝方法中,所述的催化剂为 Fe_2O_3 。

[0016] 优选地,所述催化剂为 Fe_2O_3 、 TiO_{2-x} 和 Cu_2B 构成的组合物,其中 $x = 0.2\text{--}0.8$,并且各组分的含量分别为 Fe_2O_3 占 $35\text{--}50\text{wt}\%$ 、 TiO_{2-x} 占 $25\text{--}35\text{wt}\%$ 、 Cu_2B 占 $25\text{--}30\text{wt}\%$ 。

[0017] 所述高温雾化湿法脱硝方法中,吸收剂浆液中包括 $1.2\text{--}5\text{wt}\%$ 的石灰石、 $0.5\text{--}3.5\text{wt}\%$ 的活性焦、 $0.2\text{--}1.0\text{wt}\%$ 的催化剂。

[0018] 所述高温雾化湿法脱硝方法中,吸收剂浆液与烟气的比值为 $5\text{--}50\text{L}/\text{m}^3$;更优选地,吸收剂浆液与烟气的比值为 $10\text{--}20\text{L}/\text{m}^3$ 。

[0019] 所述高温雾化湿法脱硝方法中,在第一反应步骤中,烟气流速为 $15\text{--}35\text{m}/\text{s}$;更优选地,烟气流速为 $20\text{--}25\text{m}/\text{s}$ 。在第二反应步骤中,烟气流速为 $3\text{--}10\text{m}/\text{s}$;更优选地,烟气流速为 $3\text{--}5\text{m}/\text{s}$ 。

[0020] 所述高温雾化湿法脱硝方法中,所述高温蒸汽的温度优选为 $300\text{--}400^\circ\text{C}$;更优选为 350°C 。

[0021] 本发明的第二方面涉及一种高温雾化湿法脱硝工艺系统,含有吸收塔,吸收塔设有原烟道入口,其特征在于吸收塔包括塔底氧化槽、第一反应区塔体和第二反应区塔体,所述第一反应区塔体的底部设有浆液高温雾化喷嘴;所述第二反应区塔体的中上部设置有由浆液喷嘴组成的多个喷淋层以及除雾层,各浆液喷嘴和浆液高温雾化喷嘴分别与塔底氧化槽之间连接有循环管路,循环管路还设有浆液循环泵;所述高温雾化喷嘴还与高温蒸汽管道连接。

[0022] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,还包括吸收剂配浆槽、吸收剂储仓,吸收剂储仓底部通过闸板门与吸收剂配浆槽相连接,吸收剂配浆槽上部设有工艺水进口,吸收剂配浆槽底部设有浆液出口,浆液输送泵通过该浆液出口将吸收剂浆液输送至吸收塔的循环管路。

[0023] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,所述的吸收剂配浆槽内还设有搅拌器。

[0024] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,吸收塔塔底氧化槽还设有空气入口,空气通过加压风机从空气入口输送入塔底氧化槽。

[0025] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,吸收塔塔底氧化槽的底部设有浆液排放口,塔底氧化槽的吸收剂浆液通过浆液排放口被浆液排放泵输送至旋流器;旋流器对吸收剂浆液进行浓缩分离,较稀的浆液溢流回吸收塔塔底氧化槽中,较浓的底流浆液流入沉淀池中,沉淀池上部的清液溢流至吸收剂配浆槽中。

[0026] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,所述的沉淀池中还具有结晶器,通过结晶分离得到亚硝酸钙晶体产品。

[0027] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,吸收塔塔底氧化槽内设有搅拌器。

[0028] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,在输送烟气的烟道上设置有挡板门,以便于脱硝过程正常运行和发生故障时旁路运行。

[0029] 所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统中,还包括电气仪表控制系统。

[0030] 本发明的脱硝原理可以简要表述如下:

[0031] 本发明的脱硝过程主要分两个步骤进行。在第一反应步骤中,本发明利用泡沫洗涤技术,使用高温蒸汽与碳酸钙、活性焦和催化剂浆液混合后,从高温雾化装置喷出,并与烟气在湍流吸收区内逆向接触,当气、液两相动量平衡时,形成一段高度湍动的驻波区,在此区域,气液两相在短时间内充分接触、不断更新,获得充分的传热与传质效率在塔内的高速湍流吸收区,从而将烟气中的NO吸附并催化氧化成NO₂。在第二反应步骤中,烟气流速已经急剧下降并均匀分布,与来自第二反应区塔体上部的喷淋雾化浆液继续反应,净化后的烟气经除雾后从烟窗排放;为了维持系统的pH值并减少吸收剂的耗量,控制反应顺序,需要不断地补充吸收液,同时吸收塔内的吸收剂在搅拌器和氧化空气的搅拌下,加速了它的均布和溶解。

[0032] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0033] (1) 与SCR、SNCR所用脱硝剂氨水、液氨或尿素相比,高温雾化湿法脱硝工艺所采用的脱硝剂是石灰石、活性焦和催化剂吸收剂无毒,无刺激性,危险性小。而传统方法采用的氨水、液氨等吸收剂由于使用的吸收剂均为NH₃,极易挥发,具有强烈的刺激性,人体吸入过量会导致死亡,储运不当会有爆炸危险。属于受管制的危险化学品,在人口密集地区使用有很大的限制。而高温雾化湿法脱硝工艺所用的脱硝剂:石灰石、活性焦和催化剂等性质稳定,无毒无刺激性,危险性小。另外本发明使用的吸收剂储运方便、使用成本低,而液氨、氨水均为液态,运输存储需要专门的压力容器,对设备的防泄漏等级要求高,如果采用尿素则需要专门的热解装置以生产氨水,运行成本很高。

[0034] (2) 与SCR、SNCR工艺系统相比,本发明的系统投资和运行成本低,设备结构简单,操作方便易行,运行稳定适应性强,而且脱硝效率高,原烟气中NO_x含量600mg-1000mg/m³情况下,脱硝效率不低于80-85%,达到国家排放标准。

附图说明

[0035] 图1:本发明一个实施例的高温雾化湿法脱硝工艺流程图。

[0036] 图中附图标记所代表的含义分别为:1-原烟气;2-高温蒸汽;3-空气;4-工艺水;

5- 吸收剂配浆槽 ;6- 吸收塔 ;7- 烟囱 ;8- 旋流器 ;9- 沉淀池 ;61- 第一反应区塔体 ;62- 第二反应区塔体 ;63- 塔底氧化槽 ;64- 高温雾化喷嘴 ;65- 喷淋层、66- 除雾器。

具体实施方式

[0037] 下面将对本发明的技术方案进行详细描述,但附图以及具体实施例不作为对本发明专利的限定。

[0038] 实施例 1

[0039] 现以一锅炉 (10t/h) 为例,按照本发明所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统以及脱硝方法进行脱硝处理。实验中吸收剂浆液中包括 5wt% 的石灰石、2.5wt% 的活性焦、0.5wt% 的三氧化二铁催化剂;吸收剂浆液与烟气的比值为 15L/m³。在第一反应步骤中,烟气流速为 20-25m/s。在第二反应步骤中,烟气流速为 3-5m/s;高温蒸汽的温度优选为 350℃。

[0040] 测试所得基础数据如下:

[0041] 烟气总流量:12000m³/h;烟气含 NO_x 600mg/m³。净烟气含 NO_x 100-120mg/m³,脱硝率达到 80-85%。

[0042] 实施例 2

[0043] 现以一锅炉 (20t/h) 为例,按照本发明所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统以及脱硝方法进行脱硝处理。实验中吸收剂浆液中包括 1.2wt% 的石灰石、3.5wt% 的活性焦、1.0wt% 的三氧化二铁催化剂;吸收剂浆液与烟气的比值为 15L/m³。在第一反应步骤中,烟气流速为 20-25m/s。在第二反应步骤中,烟气流速为 3-5m/s;高温蒸汽的温度优选为 350℃。

[0044] 测试所得基础数据如下:

[0045] 烟气总流量:25000m³/h;烟气含 NO_x 800mg/m³。净烟气含 NO_x 120-150mg/m³,脱硝率达到 80% 以上。

[0046] 实施例 3

[0047] 现以一锅炉 (10t/h) 为例,按照本发明所述的高温雾化湿法脱硝工艺系统以及脱硝方法进行脱硝处理。实验中吸收剂浆液中包括 4.5wt% 的石灰石、2.5wt% 的活性焦、0.2wt% 的催化剂;所述催化剂为 Fe₂O₃、TiO_{2-x} 和 Cu₂B 构成的组合物,其中 X = 0.5,并且各组分含量分别为 Fe₂O₃ 占 50wt%、TiO_{2-x} 占 25wt%、Cu₂B 占 25wt%。

[0048] 吸收剂浆液与烟气的比值为 15L/m³。在第一反应步骤中,烟气流速为 20-25m/s。在第二反应步骤中,烟气流速为 3-5m/s;高温蒸汽的温度优选为 350℃。

[0049] 测试所得基础数据如下:

[0050] 烟气总流量:25000m³/h;烟气含 NO_x 600mg/m³。净烟气含 NO_x 80-100mg/m³,脱硝率达到 85% 以上。

[0051] 本发明的高温雾化湿法脱硝工艺系统对中小型工业锅炉烟气脱硝具有极大的经济与社会效益,在我国经济建设过程中值得大力推广。

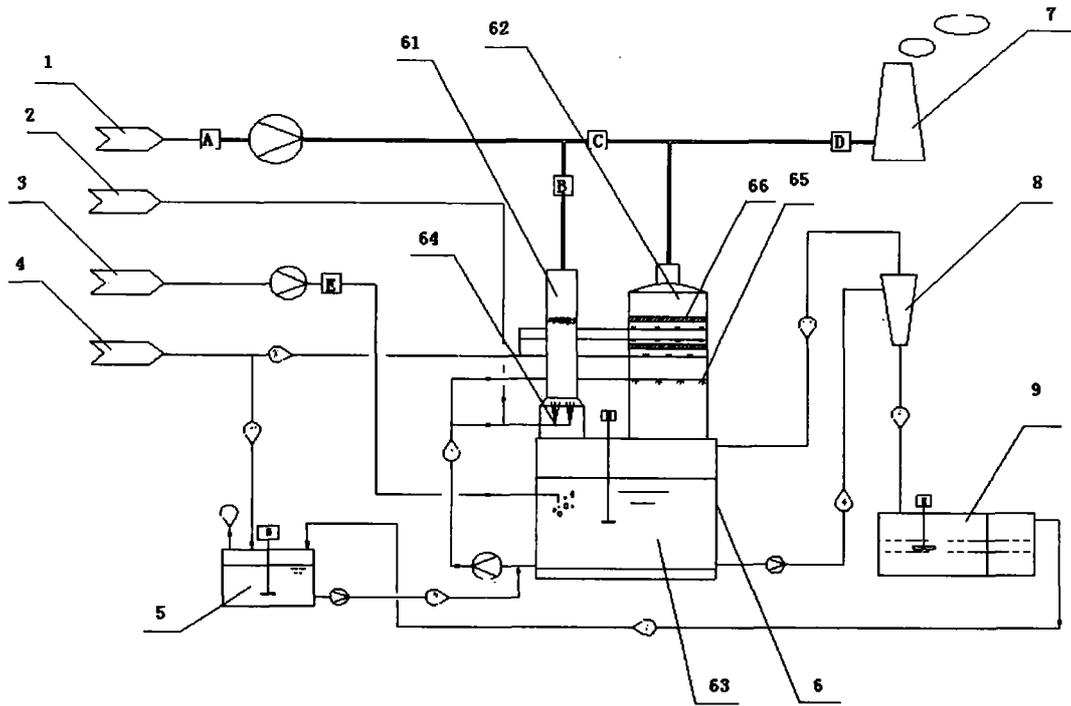


图 1