



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102658021 A

(43) 申请公布日 2012.09.12

(21) 申请号 201210143824.5

(22) 申请日 2012.05.10

(71) 申请人 朱军

地址 212003 江苏省镇江市京口区京口路  
88 号 6 幢 305 室

(72) 发明人 曹国强 朱军 王卫兵

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

B01D 53/79(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/60(2006.01)

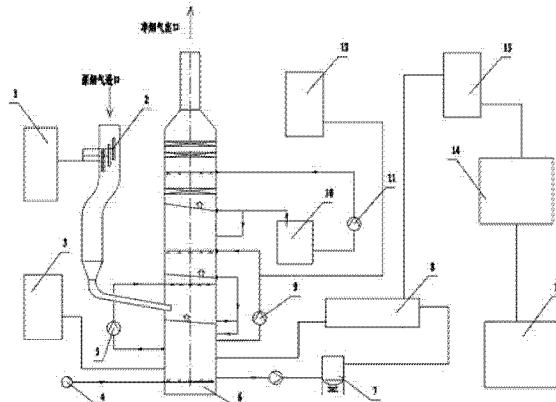
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺以及装置

(57) 摘要

本发明公开了高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺及装置，所述的装置包括氧化风机、吸收塔、臭氧发生装置、臭氧分布装置、催化剂储罐、循环泵 a、循环泵 b、循环泵 c、层流分离器、过滤机、氨水罐、高位罐、结晶干燥系统、化肥包装外运系统、工业水罐；采用氨水脱除烟气中的二氧化硫及氮氧化物，得到纯度在 99% 以上的硫酸铵及硝酸铵晶体；本发明的优点在于：降低现有脱硫脱硝成本，提高吸收效率，脱硫效率在 99% 以上，脱硝效率在 90% 以上，提高了化肥产量，得到纯度在 99% 以上的硫酸铵及硝酸铵晶体，变废为宝，增加了经济效益，降低了氨逃逸量，氨逃逸量小于 3mg/m<sup>3</sup>。



1. 一种高效节能的高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,包括以下步骤:

(一)由泵将脱硫脱硝剂打入吸收塔(6)吸收段循环管道;

(二)将催化剂由泵打入吸收塔;

(三)烟气经过烟道从吸收塔中部进入吸收塔(6),在吸收塔(6)内降温到60℃,并进行喷淋脱硫脱硝;

第一层浆液喷淋反应,降低烟气温度同时蒸发去除部分浆液中的水分,然后进入第二层喷淋吸收段进一步进行吸收,经过两次吸收后的净化烟气进入塔内的净化段,经过第三道喷淋去除逃逸的气溶胶,再经除雾器去除夹带的大部分水分;吸收喷淋液落入吸收塔底部的浆液池,净化喷淋液进入工业水罐;

(四)塔底由氧化风机(4)鼓入空气,在催化剂的催化作用下将塔底浆液池的亚硫酸根离子及亚硝酸根离子分别氧化为硫酸根离子及硝酸根离子;

(五)落入浆液池的混合溶液,经过滤机(7)过滤后由泵送入层流分离器(8)进行静置分离,分离后的催化剂回到吸收塔(6),硫酸铵及硝酸铵混合溶液进入高位罐(13),由高位罐(13)进入结晶干燥系统(14),得到硫酸铵及硝酸铵晶体,最终复合肥产物,经化肥包装外运系统(15),制成成品化肥销售。

2. 根据权利要求1所述的一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,其特征在于:脱硫脱硝剂为氨水。

3. 根据权利要求1所述的一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,其特征在于:烟道中设有臭氧气体,所述的臭氧气体由臭氧发生装置(1)制备,并经过浓度稀释后加入烟道,稀释后进入臭氧分布装置(2),稀释后的臭氧浓度为200~800mg/Nm<sup>3</sup>,臭氧分布装置(2)为2~6块内空多孔板组成,多孔板平行放置,减少增加烟道阻力。

4. 根据权利要求1所述的一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,其特征在于:催化剂为一种含有亚砜酰基的液体。

5. 根据权利要求1所述的一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,其特征在于:所述吸收塔内pH值5~8,催化剂与水比例为50%以上,烟气在吸收塔中进行脱硫脱销时,烟气与喷淋的液气体积比为3~5:1。

6. 根据权利要求1所述的一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,其特征在于:工业水罐(10)与吸收塔净化段组成烟气净化工序,吸收塔(6)内设有净化波纹板、吸收喷淋层、两级除雾器及除雾器冲洗装置,吸收喷淋层喷出的浆液,与进过净化波纹板的烟气对流接触,完成净化过程,喷淋洗手液通过重力回流到工业水罐(10)。

7. 一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置,包括吸收塔(6)、层流分离器(8)、过滤机(7)、氨水罐(12)、其特征在于:所述的吸收塔内自上而下依次设有净化段、吸收段、降温吸收段,浆液池;所述的氨水罐(12)与吸收塔(6)相连,所述的催化剂储罐(3)与吸收塔(6)浆液池相连,所述的进口烟道与吸收塔(6)的降温吸收段相连,所述的工业水罐(10)与吸收塔(6)的净化段相连,所述的吸收塔(6)顶部与烟囱相连;所述的氧化风机(4)与吸收塔(6)浆液池相连通,所述的过滤机(7)、层流分离器(8)、高位罐(13)、结晶干燥系统(14)、化肥包装外运系统(15)依次相连。

8. 根据权利要求8所述的高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置,其特征在于:所述的吸收塔浆液池与吸收塔降温吸收段之间设有循环泵(5);吸收塔浆液池与吸收段之间设有循

环泵(9)；工业水罐与吸收塔净化段之间设有循环泵(11)。

9. 根据权利要求7或8所述的高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置，其特征在于：所述的吸收塔浆液池浆液通过层流分离器静置分离，静置后硫酸铵与硝酸铵混合浆液与催化剂分离。

10. 根据权利要求7或8所述的高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置，其特征在于：所述的吸收塔烟道中设有臭氧分布装置(2)，分布装置(2)和烟道外的臭氧发生装置(1)相连。

## 高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺以及装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种烟气脱硫工艺以及装置,具体地说是一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺和装置,采用氨水脱除去烟气中的硫氧化物,氮氧化物,属于环保领域。

### 背景技术

[0002] 废气污染对环境及人类造成的影响日益显著,尤其以燃煤锅炉燃烧产生的大量二氧化硫及氮氧化物更为突出,在“十一五”期间二氧化硫总量控制正式启动,环保部和国家质检局于 2011 年 9 月联合发布了新修订的《火电厂大气污染物排放标准》,对氮氧化物排放进行控制,目前国内脱硫,脱硝方法多为国外引进,烟气脱硫、脱硝的技术及装置虽然日臻完善,但在大多数国家,尤其是在能源结构中煤炭占较大比例的国家中,其推广和普及却举步唯艰,拿我国来说,巨额的投资和高昂的运行费用使企业背上了沉重的负担,难以承受。具有真正推广普及意义的技术和装置还有待于继续研究和开发。

[0003] 亚硫酸酰基液体可以促进亚硫酸根离子及亚硝酸根离子氧化为硫酸根离子及硝酸根离子,利用臭氧与亚硫酸酰基联合作用,在碱性高氧溶液中,转化硫氧化物及氮氧化物为硫酸盐及硝酸盐,并分离出来,整个过程中没有消耗亚硫酸酰基液体,消耗臭氧量仅为直接用臭氧氧化二氧化硫及一氧化氮为高价态氧化物用量的 1/20,节省大量能源消耗,同时将脱硫、脱硝两个系统合并为一个系统,节省大量建设资金,在烟气治理方面效益显著。

### 发明内容

[0004] 本发明公开了高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺以及装置。

[0005] 本发明的技术方案为:

一种高效节能的高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺,包括以下步骤:

(一)由泵将脱硫脱硝剂打入吸收塔 6 吸收段循环管道;

(二)将催化剂由泵打入吸收塔;

(三)烟气经过烟道从吸收塔中部进入吸收塔 6,在吸收塔 6 内降温到 60℃,并进行喷淋脱硫脱硝;

第一层浆液喷淋反应,降低烟气温度同时蒸发去除部分浆液中的水分,然后进入第二层喷淋吸收段进一步进行吸收,经过两次吸收后的净化烟气进入塔内的净化段,经过第三道喷淋去除逃逸的气溶胶,再经除雾器去除夹带的大部分水分;吸收喷淋液落入吸收塔底部的浆液池,净化喷淋液进入工业水罐;

(四)塔底由氧化风机 4 鼓入空气,在催化剂的催化作用下将塔底浆液池的亚硫酸根离子及亚硝酸根离子分别氧化为硫酸根离子及硝酸根离子;

(五)落入浆液池的混合溶液,经过滤机 7 过滤后由泵送入层流分离器 8 进行静置分离,分离后的催化剂回到吸收塔 6,硫酸铵及硝酸铵混合溶液进入高位罐 13,由高位罐 13 进入结晶干燥系统 14,得到硫酸铵及硝酸铵晶体,最终复合肥产物,经化肥包装外运系统 15,制成品化肥销售。

[0006] 脱硫脱硝剂为氨水,采用氨水作为吸收剂,整个系统无废水、废气产生,同时生成硫酸铵与硝酸铵复合肥料。

[0007] 烟道中设有臭氧气体,所述的臭氧气体由臭氧发生装置 1 制备,并经过浓度稀释后加入烟道,稀释后进入臭氧分布装置 2,稀释后的臭氧浓度为 200~800mg/Nm<sup>3</sup>,臭氧分布装置 2 为 2~6 块内空多孔板组成,多孔板平行放置,减少增加烟道阻力。

[0008] 催化剂为一种含有亚硫酰基的液体。

[0009] 所述吸收塔内 pH 值 5~8,催化剂与水比例为 50% 以上。

[0010] 烟气在吸收塔中进行脱硫脱销时,烟气与喷淋的液气体积比为 3~5:1。

[0011] 工业水罐 10 与吸收塔净化段组成烟气净化工序,吸收塔 6 内设有净化波纹板、吸收喷淋层、两级除雾器及除雾器冲洗装置,吸收喷淋层喷出的浆液,与进过净化波纹板的烟气对流接触,完成净化过程,喷淋洗手液通过重力回流到工业水罐 10。

[0012] 一种高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置,包括吸收塔 6、层流分离器 8、过滤机 7、氨水罐 12,其特征在于:所述的吸收塔内自上而下依次设有净化段、吸收段、降温吸收段,浆液池;所述的氨水罐 12 与吸收塔 6 相连,所述的催化剂储罐 3 与吸收塔 6 浆液池相连,所述的进口烟道与吸收塔 6 的降温吸收段相连,所述的工业水罐 10 与吸收塔 6 的净化段相连,所述的吸收塔 6 顶部与烟囱相连;所述的氧化风机 4 与吸收塔 6 浆液池相连通,所述的过滤机 7、层流分离器 8、高位罐 13、结晶干燥系统 14、化肥包装外运系统 15 依次相连。

[0013] 所述的吸收塔浆液池与吸收塔降温吸收段之间设有循环泵 5;吸收塔浆液池与吸收段之间设有循环泵 9;工业水罐与吸收塔净化段之间设有循环泵 11。

[0014] 所述的吸收塔浆液池浆液通过层流分离器静置分离,静置后硫酸铵与硝酸铵混合浆液与催化剂分离。

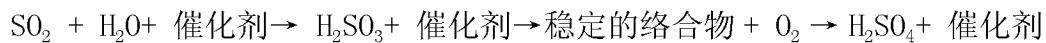
[0015] 所述的吸收塔的烟道中设有臭氧分布装置 2,分布装置 2 和烟道外的臭氧发生装置 1 相连。

## 附图说明

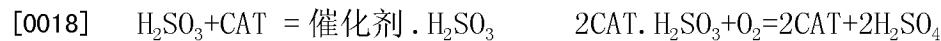
[0016] 图 1 为本发明实施例高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置的连接示意图。

## 具体实施方式

[0017] 1. 脱硫的基本反应原理



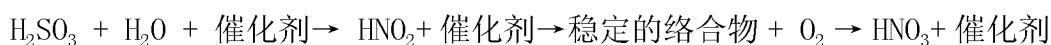
当 SO<sub>2</sub> 转变成亚硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)时,催化剂与之结合成稳定络合物,它们被持续氧化成硫酸,然后催化剂与之分离。



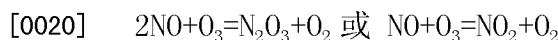
本方法通过实现上述反应,并加入氨水或其他碱性中和剂,制成高品质的硫酸铵化肥或其他化工原料。



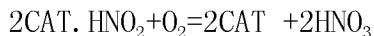
2. 脱硝的基本反应原理



一氧化氮(NO)难溶于水,需要先被氧化,才能在水溶液中被吸收。



当  $\text{NO}_x$  转变成亚硝酸 ( $\text{HNO}_2$ ) 时, 有机催化剂与之结合成稳定络合物, 它们被持续氧化成硝酸。  $\text{HNO}_2 + \text{CAT} = \text{CAT}\cdot\text{HNO}_2$



本方法通过实现上述反应, 并加入氨水或其他碱性中和剂, 制成高品质的硫酸铵化肥或其他化工原料。



下面结合附图和实施对本发明作进一步说明。

## [0022] 实施例 1

一种高效节能的高级氧化催化脱硫脱硝一体化工艺, 包括以下步骤:

(1) 脱硫脱硝剂采用氨水, 存储在氨水罐内, 使用时由泵打入吸收塔吸收段循环管道;

(2) 臭氧气体由臭氧发生器制备, 并经过浓度稀释后加入烟道, 稀释后臭氧浓度为  $200\text{--}800\text{mg/Nm}^3$ , 臭氧分布装置为 2-6 块内空多孔板组成, 多孔板平行放置, 减少增加烟道阻力, 经过稀释后进入烟道内的臭氧分布装置, 均匀分布在烟道内与氮氧化物及二氧化硫反应;

(3) 烟道采用弯曲及变径结构, 增加反应效率;

(4) 烟气进入臭氧混合装置前, 需要经过湿式除尘后再进入吸收塔, 此时烟气降温到  $60^\circ\text{C}$ , 烟气从吸收塔中部进入吸收塔, 在塔内进行喷淋脱硫脱硝;

(5) 催化剂是一种含有亚硫酰基的液体, 存储在催化剂储罐内, 定期由泵打入吸收塔, 催化剂不参与反应, 只起到催化氧化的作用;

(6) 进入吸收塔的烟气首先经过, 第一层浆液喷淋反应, 降低烟气温度同时蒸发去除部分浆液中的水分, 然后进入第二层喷淋吸收段进一步进行吸收, 经过两次吸收后的净化烟气进入塔内的净化段, 经过第三道喷淋出去逃逸的气溶胶, 再经除雾器去除夹带的大部分水分, 烟气与喷淋液的液体体积比控制在  $3\sim 5 : 1$ , 吸收了烟气中硫氧化物及氮氧化物的喷淋液为含有硫酸铵、亚硫酸氨硝酸铵的混合溶液, 吸收喷淋液落入吸收塔底部的浆液池, 净化喷淋液进入工业水罐;

(7) 吸收塔内  $\text{pH}$  值  $5\sim 8$ , 液体催化剂与水比例为 50% 以上;

(8) 塔底由氧化风机鼓入空气, 在催化剂的催化作用下将塔底浆液池的亚硫酸根离子及亚硝酸根离子分别氧化为硫酸根离子及硝酸根离子;

(9) 落入浆液池的混合溶液, 经过滤机过滤后由泵送入层流分离器进行静置分离, 分离后的催化剂回到吸收塔, 硫酸铵及硝酸铵混合溶液进入高位罐, 由高位罐进入结晶干燥系统, 得到硫酸铵及硝酸铵晶体, 最终复合肥产物, 经化肥包装外运系统, 制成成品化肥销售。

[0023] 采用氨水作为吸收剂, 整个系统无废水、废气产生, 同时生成硫酸铵与硝酸铵复合肥料。

[0024] 结果: 通过本发明的工艺, 尾气中二氧化硫含量小于  $50\text{mg/Nm}^3$ , 二氧化氮含量小于  $50\text{mg/Nm}^3$ , 尾气中氨的含量小于  $3\text{mg/Nm}^3$ , 脱硫装置总压力降  $800\text{Pa}$ , 副产 99.5% 纯度的硫酸铵及硝酸铵肥料, 而蒸汽消耗(干燥器用汽) 为  $100\text{kg/t}$  肥料, 电耗小于  $300\text{KW/t}$  肥料, 与现有氨法加 SCR 脱硝相比降低脱硫脱硝运行成本 30%, 脱硫吸收效率提到 99%, 脱硝吸收效率提到 86.5%, 氨逃逸量降至  $3\text{mg/m}^3$  以下。

[0025] 配合此工艺使用的高级氧化催化脱硫脱硝一体化装置,包括吸收塔 6、层流分离器 8、过滤机 7、氨水罐 12,其特征在于:所述的吸收塔内自上而下依次设有净化段、吸收段、降温吸收段,浆液池;所述的氨水罐 12 与吸收塔 6 相连,所述的催化剂储罐 3 与吸收塔 6 浆液池相连,所述的进口烟道与吸收塔 6 的降温吸收段相连,所述的工业水罐 10 与吸收塔 6 的净化段相连,所述的吸收塔 6 顶部与烟囱相连;所述的氧化风机 4 与吸收塔 6 浆液池相连通,所述的过滤机 7、层流分离器 8、高位罐 13、结晶干燥系统 14、化肥包装外运系统 15 依次相连。

[0026] 所述的吸收塔浆液池与吸收塔降温吸收段之间设有循环泵 5;吸收塔浆液池与吸收段之间设有循环泵 9;工业水罐与吸收塔净化段之间设有循环泵 11。

[0027] 所述的吸收塔浆液池浆液通过层流分离器静置分离,静置后硫酸铵与硝酸铵混合浆液与催化剂分离。

[0028] 所述的吸收塔的烟道中设有臭氧分布装置 2,分布装置 2 和烟道外的臭氧发生装置 1 相连。

[0029] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

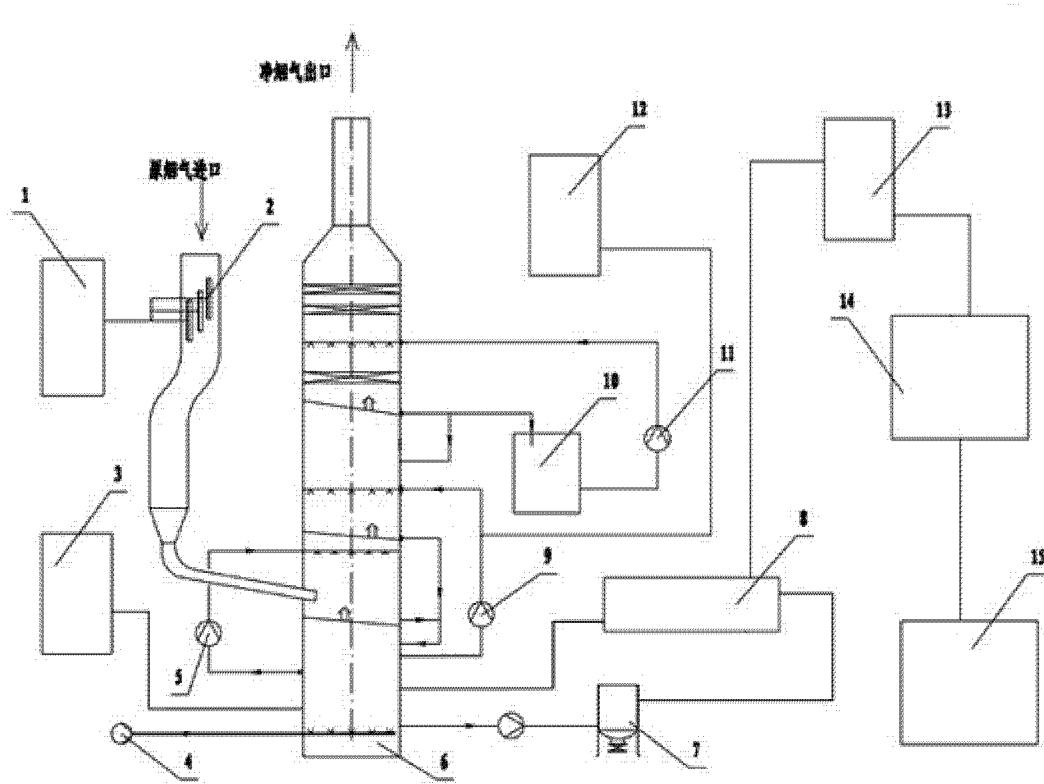


图 1