



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104492424 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201410663507. 5

B01D 53/44(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 11. 19

B01D 53/62(2006. 01)

(71) 申请人 浙江大学

C01B 17/74(2006. 01)

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路
866 号

F23J 15/02(2006. 01)

F23J 15/04(2006. 01)

(72) 发明人 邱坤赞 王智化 张彦威 杨卫娟
周志军 黄镇宇 刘建忠 岑可法
周俊虎 程军

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公
司 33212

代理人 周世骏

(51) Int. Cl.

B01J 23/34(2006. 01)

B01D 53/90(2006. 01)

B01D 53/50(2006. 01)

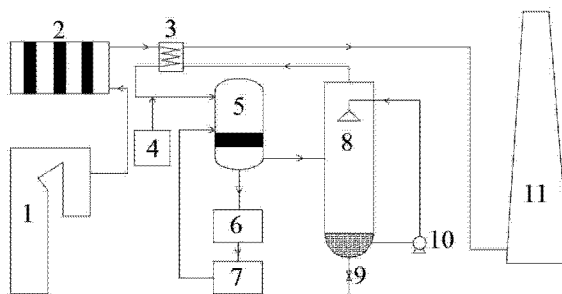
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

臭氧耦合 MnO_2/Al_2O_3 催化氧化烟气中 SO_2 制
备硫酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及臭氧低温催化氧化技术,旨在提供
一种臭氧耦合 MnO_2/Al_2O_3 催化氧化烟气中 SO_2
制备硫酸的方法。该方法是将经过 SCR 反应器的
烟气冷却,喷入臭氧后引入布置了脱硫剂的反应
塔发生氧化反应; SO_2 被氧化成 SO_3 后随烟气进
入吸收塔, SO_3 经 98.3% 的浓硫酸喷淋洗涤得
到硫酸产品。本发明通过利用臭氧耦合 MnO_2/Al_2O_3
脱硫剂实现催化氧化 SO_2 以制备硫酸。本发
明针对目前已有的 SCR 耦合湿法脱硫装置具有
改造意义,可以将现有的脱硫塔进行改造后与
该方法进行整合,即可实现高效脱硫脱硝的同
时有效回收硫资源,节省投资成本,也带来了二
次收入。本发明在脱硫的同时,也可进一步对
有机物及 CO 进行处理。



1. 一种 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂, 其特征在于, 是以 Al_2O_3 为载体, 以 MnO_2 为活性组分; 该脱硫剂通过下述方法制备获得:

(1) 将 Al_2O_3 预先干燥一昼夜, 按照 Mn 质量计算的活性组分负载量 5%~15% 将 Al_2O_3 加入硝酸锰溶液中, 得到混合溶液;

(2) 将混合溶液在 80℃ 环境中加热搅拌, 蒸至半干后放入烘箱中; 先在 80℃ 下烘 2h, 然后升温至 100℃ 下烘 2h, 最后升温至 120℃ 下烘 6h;

(3) 烘干物在马弗炉中焙烧 0.5h~3h, 冷却后即得到 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂产品。

2. 根据权利要求 1 所述的脱硫剂, 其特征在于, 所述步骤 (3) 中的焙烧温度为 200℃~300℃。

3. 利用权利要求 1 所述脱硫剂实现臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的方法, 其特征在于, 是将经过 SCR 反应器的烟气冷却至 80~100℃, 按 $\text{O}_3:\text{SO}_2=1:1\sim 2$ 的比例喷入臭氧后引入布置了脱硫剂的反应塔发生氧化反应, 反应温度控制在 130~140℃; SO_2 被氧化成 SO_3 后随烟气进入吸收塔, SO_3 经 98.3% 的浓硫酸喷淋洗涤得到硫酸产品。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 失效后的脱硫剂经过加热器后进入再生器, 在再生器中以还原气实现脱硫剂的再生; 再生后的脱硫剂又被送入反应塔中的脱硫剂床层继续用于氧化反应。

5. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 经过吸收塔洗涤后的烟气与 SCR 反应器排出的烟气在热交换器中实现热交换, 使最终排放的烟气的最终温度在露点之上。

6. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 吸收塔中的浓硫酸由循环泵实现循环喷淋, 待硫酸浓度达到要求后经吸收塔底部的阀门排出。

7. 用于实现权利要求 3 所述方法的臭氧耦合脱硫剂催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的装置, 包括锅炉烟道, 其特征在于: 锅炉烟道通过管路依次与 SCR 反应器、热交换器、反应塔、吸收塔相连, 吸收塔的烟气排放口通过管路经热交换器与烟囱相连; 臭氧发生器通过管路与反应塔相连接; 反应塔底部通过管路依次连接加热器和再生器, 再生器还通过另一管路连接至反应塔中部; 吸收塔内设喷淋头, 循环泵通过管路接至喷淋头和吸收塔的底部以实现循环洗涤。

臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及臭氧低温催化氧化技术应用于大气污染控制技术领域,具体是一种臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂催化氧化燃煤锅炉烟气中的 SO_2 制备硫酸的方法。

背景技术

[0002] 在我国,煤和石油等化石燃料燃烧产生的二氧化硫、氮氧化物、汞、氯化氢、可挥发性有机物、二噁英等多种污染物,已然成为环境污染问题的一大威胁。国家也制定了严格的火电行业排放标准(即 GB13223-2011),重点地区燃煤锅炉的 SO_2 排放标准为 $50\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x 排放标准为 $100\text{mg}/\text{m}^3$,汞及其化合物排放标准为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0003] 目前针对燃烧系统的脱硫技术可分为三类:干法、半干法和湿法。但是由于干法、半干法脱硫效率不高,目前电站锅炉广泛采用的是石灰石/石膏湿法烟气脱硫技术(WFGD)。但该技术也存在着两大问题:1) 碱液吸收装置容易结垢、堵塞;2) 我国天然石膏资源丰富,副产物利用存在困难。

[0004] 针对氮氧化物的控制技术主要有两类:炉内燃烧脱硝和烟气脱硝。前者主要有低 NO_x 燃烧器技术, OFA(Over fire air) 技术,低氧燃烧技术,再燃烧技术等,一般脱硝效率在 30 ~ 50% 左右。随着环保要求的进一步提高,这些技术已很难达到 NO_x 排放要求。对于烟气脱硝,目前广泛采用的是选择性催化还原技术(SCR)。SCR 可以实现较高的脱硝效率,但也会存在烟气中氧气在 SCR 催化剂作用下将 SO_2 氧化为 SO_3 , 进而不利于传统烟气湿法脱硫技术中 SO_2 高效脱除的缺陷。

[0005] 臭氧作为一种强氧化剂在催化剂作用下可实现对 SO_2 的氧化,氧化后的 SO_3 通过洗涤工艺可制备硫酸。我国是一个农业大国,对硫的需求量较大,而我国硫资源相对匮乏,这种方法将有效回收宝贵的硫资源,避免了传统湿法脱硫产物石膏的浪费。

[0006] 关于脱硫剂,中国专利 CN 103721560 A 公开了一种含氧化镁烟气脱硫剂及其制备方法,能够生产硫酸镁, SO_2 去除效率达到 94%,但是脱硫剂成分和制备工艺太过复杂。中国专利 CN 102773069 B 提出了一种有氧化铝载体和作为活性组分的氧化锌和氧化锰组成的脱硫剂,能够在常温下实现较高的脱硫效率,主要应用于燃料油的精脱硫领域。中国专利 CN 102335546 A 提出了一种常温氧化铁脱硫剂的制备方法,主要应用于天然气等中硫化氢的脱硫。关于燃煤烟气中 SO_2 脱除的脱硫剂,尤其是结合臭氧氧化的脱硫剂还未见报道。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是,克服目前传统湿法脱硫工艺中副产物石膏回收困难、碱液吸收装置容易堵塞结垢的特点,提供一种臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂催化氧化燃煤锅炉烟气中的 SO_2 制备硫酸的方法。

[0008] 为解决技术问题,本发明的解决方案是:

[0009] 提供一种 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂,是以 Al_2O_3 为载体,以 MnO_2 为活性组分;该脱硫剂通过下述方法制备获得:

[0010] (1) 将 Al_2O_3 预先干燥一昼夜, 按照 Mn 质量计算的活性组分负载量 5%~15% 将 Al_2O_3 加入硝酸锰溶液中, 得到混合溶液;

[0011] (2) 将混合溶液在 80℃ 环境中加热搅拌, 蒸至半干后放入烘箱中; 先在 80℃ 下烘 2h, 然后升温至 100℃ 下烘 2h, 最后升温至 120℃ 下烘 6h;

[0012] (3) 烘干物在马弗炉中焙烧 0.5h~3h, 冷却后即得到 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂产品。

[0013] 本发明中, 所述步骤 (3) 中的焙烧温度为 200℃~300℃。

[0014] 本发明进一步提供了利用前述脱硫剂实现臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的方法, 是将经过 SCR 反应器的烟气冷却至 80~100℃, 按 $\text{O}_3:\text{SO}_2=1:1\sim 2$ 的比例喷入臭氧后引入布置了脱硫剂的反应塔发生氧化反应, 反应温度控制在 130~140℃; SO_2 被氧化成 SO_3 后随烟气进入吸收塔, SO_3 经 98.3% 的浓硫酸喷淋洗涤得到硫酸产品。

[0015] 本发明中, 失效后的脱硫剂经过加热器后进入再生器, 在再生器中以还原气实现脱硫剂的再生; 再生后的脱硫剂又被送入反应塔中的脱硫剂床层继续用于氧化反应。

[0016] 本发明中, 经过吸收塔洗涤后的烟气与 SCR 反应器排出的烟气在热交换器中实现热交换, 使最终排放的烟气的最终温度在露点之上 (减轻对进烟道和烟囱的腐蚀)。

[0017] 本发明中, 吸收塔中的浓硫酸由循环泵实现循环喷淋, 待硫酸浓度达到要求后经吸收塔底部的阀门排出。

[0018] 本发明进一步提供了用于实现前述方法的臭氧耦合脱硫剂催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的装置: 锅炉烟道通过管路依次与 SCR 反应器、热交换器、反应塔、吸收塔相连, 吸收塔的烟气排放口通过管路经热交换器与烟囱相连; 臭氧发生器通过管路与反应塔相连接; 反应塔底部通过管路依次连接加热器和再生器, 再生器还通过另一管路连接至反应塔中部; 吸收塔内设喷淋头, 循环泵通过管路接至喷淋头和吸收塔的底部以实现循环洗涤。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 本发明提供了燃煤锅炉烟气脱硫的全新思路, 通过利用臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂实现催化氧化 SO_2 以制备硫酸。本发明针对目前已有的 SCR 耦合湿法脱硫装置具有改造意义, 可以将现有的脱硫塔进行改造后与该方法进行整合, 即可实现高效脱硫脱硝的同时有效回收硫资源, 节省投资成本, 也带来了二次收入。

[0021] 本发明中的脱硫剂与臭氧耦合, 还可催化氧化 CO 及 VOCs, 生成 CO_2 和 H_2O , 所以在脱硫的同时, 也可进一步对有机物及 CO 进行处理。

附图说明

[0022] 附图 1 是燃煤锅炉烟气采用臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂催化氧化 SO_2 制备硫酸的装置结构示意图。

[0023] 图中: 锅炉 1, SCR 反应器 2, 热交换器 3, 臭氧发生器 4, 反应塔 5, 加热器 6, 再生器 7, 吸收塔 8, 阀门 9, 循环泵 10, 烟囱 11。

具体实施方式

[0024] 本发明针对燃煤锅炉烟气经过 SCR 脱硝后, 通过臭氧耦合脱硫剂将烟气中 SO_2 氧化为 SO_3 , 进而实现洗涤脱除 SO_3 、制备硫酸, 同时还可催化氧化 CO 及 VOCs, 生成 CO_2 和 H_2O ,

在脱硫的同时,实现对有机物及 CO 的处理。

[0025] 下面结合附图和具体实施例进一步详细描述本发明。

[0026] 如图 1 所示的臭氧耦合脱硫剂催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的装置,锅炉烟道 1 通过管路依次与 SCR 反应器 2、热交换器 3、反应塔 5、吸收塔 8 相连,吸收塔 8 的烟气出口通过管路经热交换器 3 与烟囱 11 相连;臭氧发生器 4 通过管路与反应塔 5 相连接;反应塔 5 底部通过管路依次连接加热器 6 和再生器 7,再生器 7 还通过另一管路连接至反应塔 5 中部;吸收塔 8 内设喷淋头,循环泵 10 通过管路接至喷淋头和吸收塔 5 的底部以实现循环洗涤。

[0027] 在反应塔 5 的脱硫剂床层中填充的是特别制备的 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂,脱硫剂是以 Al_2O_3 为载体,以 MnO_2 为活性组分。

[0028] 该脱硫剂通过下述方法制备获得:

[0029] (1) 将 Al_2O_3 预先干燥一昼夜,按照 Mn 质量计算的活性组分负载量 5%~15% 将 Al_2O_3 加入硝酸锰溶液中,得到混合溶液;

[0030] (2) 将混合溶液在 80°C 环境中加热搅拌,蒸至半干后放入烘箱中;先在 80°C 下烘 2h,然后升温至 100°C 下烘 2h,最后升温至 120°C 下烘 6h;

[0031] (3) 烘干物在马弗炉中焙烧 0.5h~3h,冷却后即得到 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫剂产品。作为一种优选方案,焙烧温度可以选择 200°C ~ 300°C 。

[0032] 利用前述脱硫剂和装置实现臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的方法,则是将经过 SCR 反应器 2 的烟气冷却至 $80\sim 100^\circ\text{C}$,按 $\text{O}_3:\text{SO}_2=1:1\sim 2$ 的比例喷入臭氧后引入布置了脱硫剂的反应塔 5 中发生氧化反应,反应温度控制在 $130\sim 140^\circ\text{C}$; SO_2 被氧化成 SO_3 后随烟气进入吸收塔, SO_3 经 98.3% 的浓硫酸喷淋洗涤得到硫酸产品。失效后的脱硫剂经过加热器 6 后进入再生器 7,在再生器 7 中以还原气实现脱硫剂的再生;再生后的脱硫剂又被送入反应塔 5 中的脱硫剂床层继续用于氧化反应。经过吸收塔 8 洗涤后的烟气与 SCR 反应器 2 排出的烟气在热交换器 3 中实现热交换,使最终排放的烟气的最终温度在露点之上。吸收塔 8 中的浓硫酸由循环泵实现循环喷淋,待硫酸浓度达到要求后经吸收塔 8 底部的阀门排出。

[0033] 锅炉烟气中排出的硫氧化物主要是二氧化硫,二氧化硫在臭氧和脱硫剂的共同作用下可以转化为三氧化硫,而三氧化硫可以被 98.3% 的硫酸吸收制备所需浓度的硫酸。烟气中氮氧化物中以一氧化氮为主,如果一氧化氮和二氧化硫共同存在,臭氧可以将一氧化氮氧化为二氧化氮等高价态氮氧化物。此时在吸收过程中将和三氧化硫同时被吸收,无法得到高纯度的硫酸。因此,本发明在 SCR 反应器后再喷入臭氧,此时的氮氧化物浓度较低,可以保证氧化后三氧化硫的纯度。

[0034] 一个实例描述如下:

[0035] 脱硫剂的制备方法包括以下步骤:

[0036] 1) 将 Al_2O_3 按负载量为 8% (以 Mn 质量计) 加入到硝酸锰溶液中。

[0037] 2) 将混合溶液在 80°C 环境中加热搅拌,蒸至半干后放入烘箱中,采用多温度段烘干的方法:先在 80°C 下烘 2h 后, 100°C 下烘 2h,最后在 120°C 下烘 6h。

[0038] 3) 烘干后的脱硫剂在马弗炉中以 300°C 焙烧 3h 后备用。

[0039] 臭氧耦合 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化烟气中 SO_2 制备硫酸的具体过程为:

[0040] 锅炉 1 产生的烟气首先经过 SCR 反应器 2 脱硝后,再通过热交换器 3 降温至 90°C

左右,然后由臭氧发生器 4 喷入臭氧, $[O_3]/[SO_2]$ 摩尔比例取 1 ~ 2。喷入臭氧后的烟气进入反应塔 5,制备好的脱硫剂填充在反应塔 5 的脱硫剂床层中。在反应塔 5 中 SO_2 被氧化成 SO_3 。反应塔 5 中的 SO_3 进入吸收塔 8。经过循环泵 10 将浆液不断循环喷淋,实现对 SO_3 的吸收。待浆液中硫酸浓度达到要求后,可通过阀门 9 排出回收。烟气从吸收塔 8 中流出后进入热交换器 3 与锅炉尾部烟气进行加热后进入烟囱 11 排入大气。

[0041] 本实施例中,当在烟气 SO_2 初始浓度 515ppm、反应温度为 $140^\circ C$ 、脱硫剂在 $300^\circ C$ 下焙烧、活性组分为 8% (以 Mn 质量计) 的工况下可以实现 96.7% 的 SO_2 脱除效率和硫酸制备。

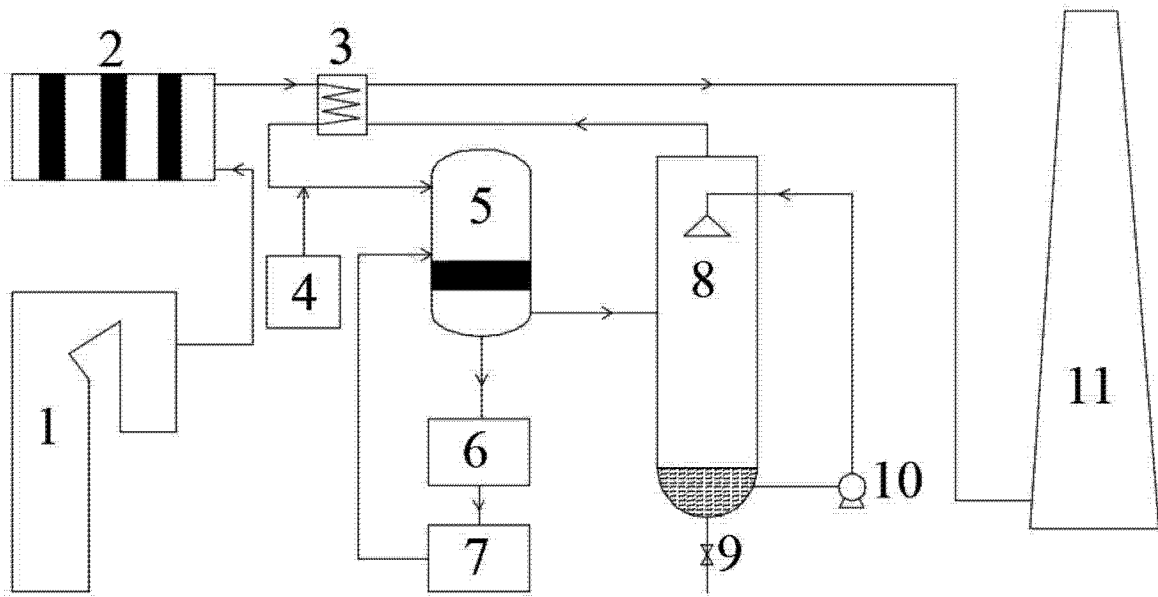


图 1