

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/74

B01D 53/78



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410054046.8

[43] 公开日 2005年3月30日

[11] 公开号 CN 1600409A

[22] 申请日 2004.8.24

[21] 申请号 200410054046.8

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区天浙大路
38号

[72] 发明人 高翔 骆仲泐 王树荣 余春江
岑可法 倪明江 吴祖良 方梦祥
施正伦 周劲松 王勤辉 程乐鸣

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司
代理人 张法高

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称 自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟
气中多种污染物的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法。它是将湿氧气作为自由基源物质，从电晕放电反应器中放电喷嘴电极母管一端进入，再从喷嘴喷出，放电喷嘴电极两侧设有板电极，放电喷嘴电极上施加直流正高压电，板电极上施加直流负高压电，从而形成电晕区，绝对湿度为8-12%的湿氧气从喷嘴喷出进入电晕区后湿氧气被分解为O、OH、O₃、HO₂等氧化性自由基，与烟气中的SO₂、NO_x、PAHs和PCDDs/PCDFs等污染物在电晕反应器中发生反应，最后的反应产物用碱液吸收。本发明运用新型的、无二次污染的以及低能耗的电晕放电自由基簇射结合碱液吸收氧化降解同时脱除烟气中的SO₂、NO_x、PAHs和PCDDs/PCDFs等污染物。

ISSN 1008-4274

1. 一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法，其特征在于：它是以湿氧气作为自由基源物质，从电晕放电反应器中放电喷嘴电极母管一端进入，再从喷嘴喷出，放电喷嘴电极两侧设有板电极，放电喷嘴电极上施加直流正高压电，板电极上施加直流负高压电，从而形成电晕区，绝对湿度为 8-12%的湿氧气从喷嘴喷出进入电晕区后湿氧气被分解为 O 、 OH 、 O_3 、 HO_2 等氧化性自由基，与烟气中的 SO_2 、 NO_x 、PAHs 和 PCDDs/PCDFs 污染物在电晕反应器中发生反应形成 SO_3 、 H_2SO_4 、 NO_2 、 HNO_3 、 CO_2 和 H_2O 物质，反应产物用 $Ca(OH)_2$ 溶液进行吸收。

2. 根据权利要求 1 所述的一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法，其特征在于：所说的电晕放电反应器具有长方形壳体 (11)，长方形壳体两端设有进气口 (13) 和出气口 (14)，长方形壳体内平行设有多个电晕放电单元。

3. 根据权利要求 2 所述的一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法，其特征在于：所说的电晕放电单元具有两极板 (12)，极板间距为 100mm，两极板间平行设有多个放电喷嘴电极 (15)，并分别与集气管相接 (16)。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法，其特征在于：所说的放电喷嘴电极具母管 (17)，母管一端开口，母管另一端封闭，在母管上设有多个对称分布或交错分布的喷嘴 (18)。

5. 根据权利要求 4 所述的一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法，其特征在于：所说的喷嘴长度为 3-7mm。

自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法

技术领域

本发明涉及一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法。

背景技术

目前国内外对于燃煤烟气中 SO_2 、 NO_x 、PAHs 和 PCDDs/PCDFs 等污染物的控制一般采用通过建立不同设备方法去分别加以治理。国内外控制 SO_2 最有效的脱硫工艺是烟气脱硫技术，典型的湿法石灰石-石膏法脱硫和半干法烟气脱硫技术由于投资大（450-1200 元/kW），占电厂投资比例约为 16%，而且运行费用高（750-1550 元/吨 SO_2 脱除），造成国内电厂在大规模应用上受到限制。燃煤锅炉产生的 NO_x 虽然在总量上比 SO_2 要少，但其对环境的潜在危害却比 SO_2 更严重。国外控制 NO_x 排放的主要措施是采用低氮氧化物燃烧器（LNB）和进行烟气脱氮处理，低氮氧化物燃烧器存在脱氮效率较低的问题，只能消除 20%-40% 的 NO_x 。随着世界各国对 NO_x 的排放限制日益严格，在采用低氮氧化物燃烧器的同时，往往还需要进行烟气脱氮处理。烟气脱氮处理包括选择性催化还原（SCR）、选择性非催化还原（SNCR）、固体吸收剂物理吸附或化学吸收以及催化分解。在日本有 50% 的火电厂已安装了 SCR 脱氮装置。但 SCR 与 SNCR 脱氮方法都需要安装昂贵的复杂设备，如在 SCR 运行费用中，更换催化剂费用占 35%，投资费用为 140-170 美元/kW。这两种工艺在发展中国家使用较少。

国内外对于气态多环芳烃（PAHs）和二噁英（PCDDs 和 PCDFs）的治理正处于刚起步研究阶段，还没有提出的成熟工艺技术，一般采用活性炭吸附法。活性炭吸附后的产物仍旧是危险固体废弃物，因而造成二次污染严重且运行成本较高。对于固态多环芳烃 PAHs 的脱除主要还是集中在通过改进和提高除尘性能的方式降低排放，但是由于多环芳烃 PAHs 常表现为 $\text{PM}_{2.5}$ 以下的细小颗粒中，而大型电厂常用的电除尘器对此类颗粒的脱除率往往较低，因而目前对此类污染物排放控制实际上还没有有效的手段。

迄今为止，还没有一项技术可同时脱除烟气中 SO_2 、 NO_x 、PAHs 和 PCDDs/PCDFs 这四种污染物。虽然进入 90 年代，人们逐渐认识到对各种污染物分别治理，不仅占地面积大，而且投资和运行费用高。尽管这些污染物治理只要给出足够资金都可以实现，但电厂的布置、运行特点或剩余的使用寿命等

现实情况，决定了很多电厂很难接受这样的建设项目。为了降低烟气净化的费用，适应现有电厂的需要，开发联合脱除各种污染物的新技术、新设备已成为烟气净化技术（FGC）发展的总趋势。目前，国外对联合脱硫脱氮的研究开发工作十分活跃。联合脱硫脱氮技术大体可以分为两大类：一是炉内燃烧过程中同时脱硫脱氮技术；二是燃烧后烟气中联合脱硫脱氮技术。燃烧后烟气联合脱硫脱氮技术是在FGD技术基础上发展起来的。与单独采用脱硫或脱氮工艺相比，在一个系统内同时脱硫脱氮的工艺有很大的优越性，比如：减少系统复杂性、更好的运行性能以及低成本。

目前比较成功并以进入工业推广阶段的烟气脱硫脱硝技术是电子束法和脉冲电晕法两项技术。但同时这两项技术也存在一定的问题，电子束和脉冲电晕烟气脱硫脱硝技术是利用高能电子的作用使气体分子激发、电离或离解，产生强氧化性的自由基与污染物进行反应，并利用注入氨气与 SO_2 和 NO_x 反应生成 $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 、 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等脱硫脱硝产物。但是由于电子束法产生的高能电子对于烟气中主要气体分子的均可破坏其化学键，使烟气分子电离产生离子，因而烟气中含量最高的 N_2 和 CO_2 等气体分子也将被分解和电离，浪费了能量，造成工艺的能耗过大，并且存在所采用的电子枪价格昂贵，电子枪及靶窗的寿命短，设备结构复杂，占地面积大，X射线的屏蔽与防护等问题。而脉冲电晕法能耗虽然只有电子束法的能耗的50%左右，但仍能对烟气中含量高的 N_2 和 CO_2 等气体分子起分解和电离作用也浪费了能量，另外脉冲电晕技术还存在制造大功率脉冲电源技术复杂，成本很高，火花开关寿命较短，需定期更换等不足之处。目前，电子束法和脉冲电晕法烟气脱硫脱硝技术在实际过程中往往加入氨气作吸收剂，而且氨气直接加入到烟气中，烟气中 CO_2 将吸收部分氨气（氨的炭化）。烟气中 CO_2 浓度是 SO_2 和 NO_x 浓度的几百倍，这样将迫使氨气量加大，使运行成本增加。而且在实际应用过程中，氨气不能完全反应，造成氨气泄露，同时反应生成的副产物中存在一部分小颗粒，排放入大气会形成对周围环境产生污染的气溶胶。

发明内容

本发明的目的是提供一种自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的方法。

它是以湿氧气作为自由基源物质，从电晕放电反应器中放电喷嘴电极母管一端进入，再从喷嘴喷出，放电喷嘴电极两侧设有板电极，放电喷嘴电极上施加直流正高压电，板电极上施加直流负高压电，从而形成电晕区，绝对湿度为

8-12%的湿氧气从喷嘴喷出进入电晕区后湿氧气被分解为 O, OH, O_3, HO_2 等氧化性自由基, 与烟气中的 $SO_2, NO_x, PAHs$ 和 $PCDDs/PCDFs$ 污染物在电晕反应器中发生反应形成 $SO_3, H_2SO_4, NO_2, HNO_3, CO_2$ 和 H_2O 物质, 反应产物用 $Ca(OH)_2$ 溶液进行吸收。

本发明采用水蒸汽和 O_2 等非污染物质作为自由基生成源, 自由基生成源容易获得且成本低廉, 可大大节省运行费用, 并且避免电子束和脉冲电晕法使用过程中出现氨气泄漏和排放小颗粒等二次污染问题。仅对少量射入烟道的水蒸汽和 O_2 采用电晕放电活化生成氧化性自由基, 而不是对所有烟道气进行高能化处理, 不会激活烟气中的背景成分, 能有效降低自由基生成的能耗。 O_2 和 H_2O 在强电场下分解产生多种具有强氧化性的活性物质, 能有效氧化烟气中的 SO_2 和 NO , 使之转化为 SO_3, H_2SO_4, NO_2 和 HNO_3 , 同时降解 $PAHs, PCDDs/PCDFs$ 为无害的碳氢化合物和碳氧化物, 再利用化学吸收装置高效吸收其产物, 具有较高的脱除效率和能量利用率。该技术脱硫率可达 90% 以上, 脱氮率达到 80% 以上, 而且能量利用率能分别达到 $9kgSO_2/kWh$ 和 $125gNO_x/kWh$ 以上, 优于电子束法和脉冲电晕法, 同时 $PAHs$ 和 $PCDDs/PCDFs$ 的降解脱除率达 80% 以上。该技术也可结合原有的湿法脱硫设备用于电厂脱硫系统的改造, 大大减少电厂投资费用。

附图说明

图 1 是自由基簇射和碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的工艺流程简图, 图中: 锅炉 1、除尘器 2、高压电源 3、换热器 4、风机 5、烟囱 6、混合器 7、电晕反应器 8、吸收塔 9、浆液槽 10;

图 2 是本发明电晕反应器结构示意图, 图中: 壳体 11、极板 12、进气口 13、出气口 14、放电喷嘴电极 15;

图 3 是本发明电晕放电单元结构示意图, 图中: 极板 12、放电喷嘴电极 15、集气管 16;

图 4 是本发明放电喷嘴电极结构示意图, 图中: 母管 17、喷嘴 18。

具体实施方式

自由基源物质(水蒸气和氧气等)从电晕放电反应器中放电喷嘴电极母管一端进入, 再从喷嘴喷出。放电喷嘴电极两侧设有板电极, 放电喷嘴电极上施加直流正高压电, 板电极上施加直流负高压电, 喷嘴末端由于曲率半径很小, 其附近就产生极高的电场强度, 导致电晕放电的发生。水蒸气和氧气从喷嘴喷出后在电晕区被迅速分解, 从而产生大量的氧化性自由基(如 O, OH, O_3, HO_2 等),

能有效氧化烟气中的 SO_2 为 SO_3 和 H_2SO_4 等，氧化 NO_x 为 NO_2 和 HNO_3 等，降解 PAHs 和 PCDDs/PCDFs 为无害物质（如 CO_2 和 H_2O 等），之后用 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等溶液进行有效吸收。

如图 1 所示，从锅炉 1 出来的烟气首先经过除尘器 2 脱除烟气中的大量粉尘。从除尘器出来的烟气通过换热器 4 降温至 100°C 左右，之后进入电晕反应器 8 进行反应。利用锅炉产生的多余水蒸气和氧气在混合器 7 中混合，之后通入放电喷嘴电极。电晕放电反应器使用直流高压电源，放电喷嘴电极接正高压，极板接负高压。接通电源后，放电喷嘴电极和极板间形成强烈的电晕放电，那么从喷嘴喷出的湿氧气在电晕放电反应器中被分解成具有强氧化性的自由基（如 O 、 OH 、 O_3 、 HO_2 等）。这些自由基物质能有效氧化烟气中的 SO_2 为 SO_3 和 H_2SO_4 等，氧化 NO_x 为 NO_2 和 HNO_3 等，降解 PAHs 和 PCDDs/PCDFs 为无害物质（如 CO_2 、 H_2O 等）。反应产物最后进入吸收塔 9 被 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收。对于未安装湿法或半干法烟气脱硫装置的电厂，可安装简单的化学吸收装置。对于已安装湿法或半干法烟气脱硫装置的电厂，可在利用已有的吸收塔。这样可方便地用于改造现有传统烟气脱硫装置，节省投资且不浪费已有的设备。从吸收塔出来的烟气再经过换热器 4 加热后通过引风机 5 从烟囱 6 排入大气。

如图 2 所示，电晕放电反应器具有长方形壳体 11，长方形壳体两端设有进气口 13 和出气口 14。电晕放电反应器根据烟气处理量大小可分成多个电晕放电单元，每个电晕放电单元由极板 12 分隔开来，极板间距采用 100mm。每个电晕放电单元内并排布置一定数量的放电喷嘴电极，放电喷嘴电极垂直于极板放置。在设计过程中根据烟气处理量的大小，我们可以选择合适的电晕放电单元数和每个单元内所布置的放电喷嘴电极个数。因为在烟气条件不变的条件下，电晕放电特性只与电极间距有关，所以放电的起晕电压和击穿电压并不会随着电晕放电单元数和放电喷嘴电极个数的变化而改变，它只对放电电流的大小产生影响。

如图 3 所示，电晕放电单元具有两极板 12，两极板间平行设有多个放电喷嘴电极 15，并分别与集气管相接 16。它们的材料都采用不锈钢。自由基源物质（水蒸气和氧气等）由集气管进入，从放电喷嘴电极的小喷嘴喷出。放电喷嘴电极连接正高压，极板上施加负高压。由于喷嘴末端曲率半径很小，其附近就产生极高的电场强度，这样就导致正电晕产生。湿氧气从喷嘴喷出后在电晕区被迅速分解，从而产生大量的氧化性自由基，能有效氧化烟气中的多种污染物。

如图 4 所示，放电喷嘴电极具母管 17，母管一端开口，母管另一端封闭，

在母管上设有多个对称分布或交错分布的喷嘴 18，喷嘴的长度为 3-7mm。放电喷嘴电极材料为不锈钢，母管和喷嘴的半径以及长度可根据具体情况加以改变。由于喷嘴曲率半径很小，所以在喷嘴和极板之间容易形成很强的电场，从而发生电晕放电。自由基源物质（水蒸气和氧气等）从放电喷嘴电极母管一端进入，再从小喷嘴喷出。湿氧气从喷嘴喷出后在电晕区被迅速分解，从而产生大量的氧化性自由基，能有效氧化烟气中的各种污染物。而且进入母管的湿氧气在喷嘴口形成射流，其速度比烟气流速要大得多。这样一来，喷嘴内的湿氧气射流使烟气较难进入喷嘴附近的电晕区，湿氧气在这个区域被分解的概率大大增加，从而解决了许多放电形式分解背景气体的缺陷，仅对少量射入烟道的湿氧气等自由基源物质活化生成氧化性自由基，能有效降低自由基生成的能耗。

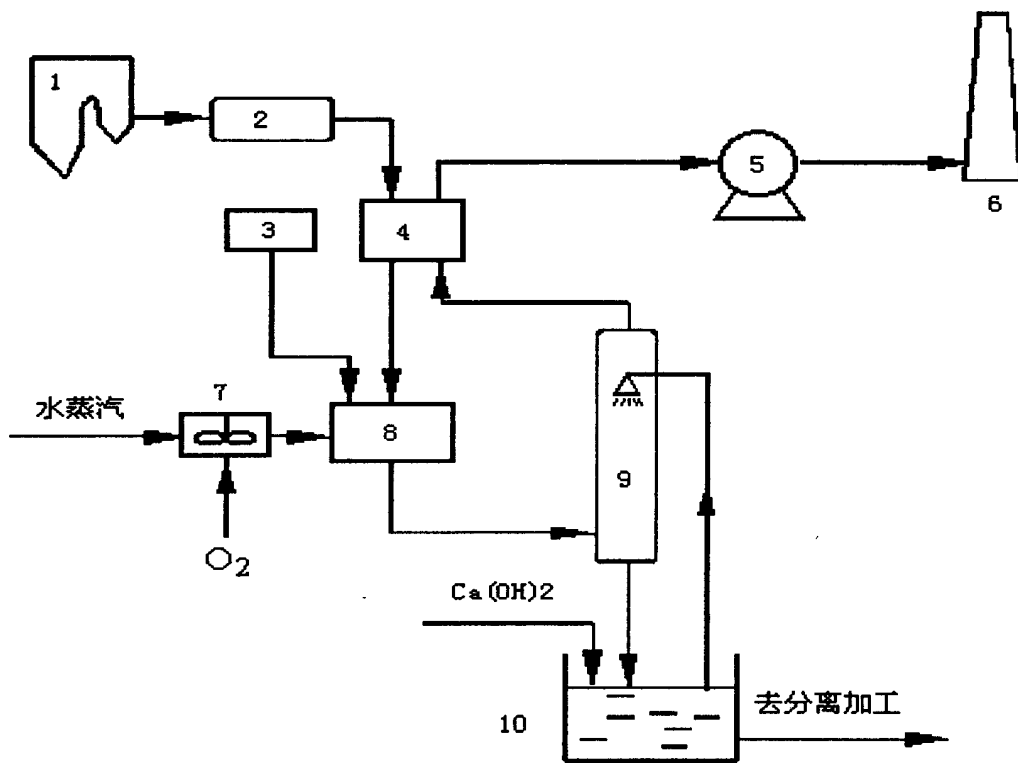


图 1

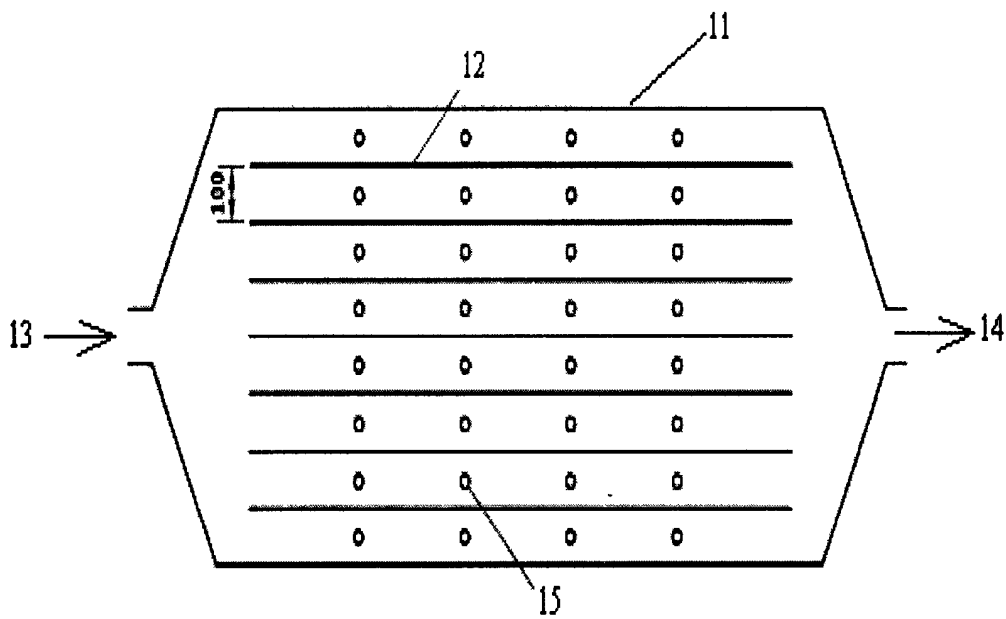


图 2

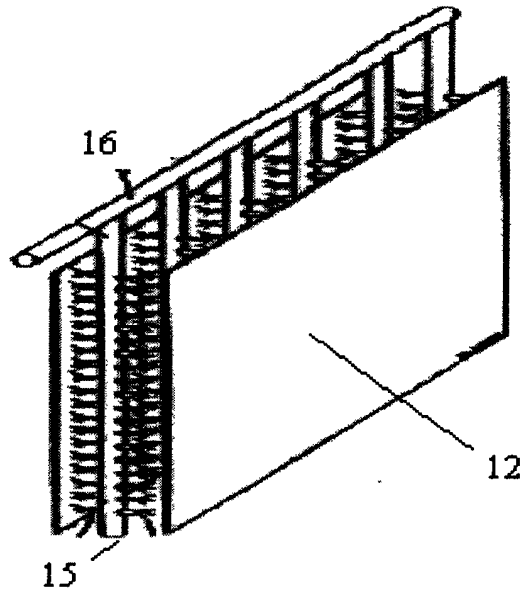


图 3

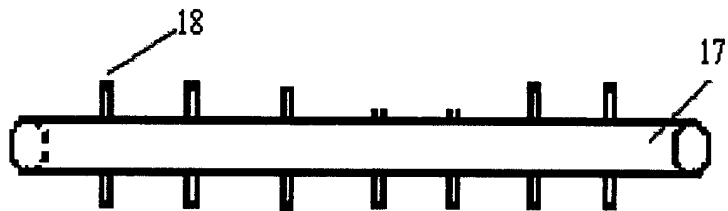


图 4