

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/60 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610053090.6

[43] 公开日 2007 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1923341A

[22] 申请日 2006.8.23

[21] 申请号 200610053090.6

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

共同申请人 杭州百能科技有限公司

[72] 发明人 周俊虎 岑可法 刘建忠 王智化

杨卫娟 黄镇宇 周志军 程 军

[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

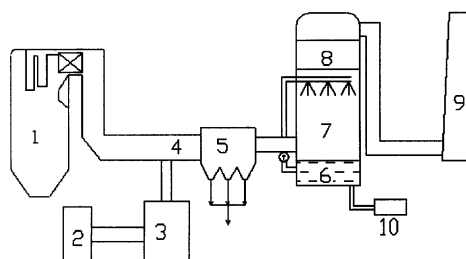
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置及其方法

[57] 摘要

本发明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。方法包括以下步骤：1) 在锅炉烟道 4 的静电除尘器 5 前或后 110 ~ 150℃ 低温段喷入臭氧 O_3 ，喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 0.5 ~ 1.5，将锅炉烟气中不溶于水的低价态氮氧化物氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物，二氧化硫氧化生成三氧化硫，反应时间至少为 0.5 秒；2) 将经过上一步骤处理的锅炉烟气送入碱液洗涤塔 7，在碱液洗涤塔中对烟气进行洗涤，同时吸收烟气中的高价态氮氧化物和硫氧化物。本发明的有益效果是：本发明提供的烟气同时脱硫脱硝新方法，可以同时达到 80% 以上的脱硝效率和 95% 以上的脱硫效率，经估算投资比传统 SCR + WFGD 方式便宜 30 ~ 60%，运行成本节省 60% 左右。



1. 一种燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置，其特征在于，它具有依次相连接的锅炉炉膛(1)、尾部烟道(4)、碱液洗涤塔(7)，碱液洗涤塔上部设有除雾器(8)，碱液洗涤塔下部设有储液槽(6)，碱液洗涤塔顶部与烟囱(9)相接，碱液洗涤塔底部与硝酸盐硫酸盐浓缩结晶装置(10)相接，尾部烟道(4)依次与臭氧发生装置(3)、干燥过滤制氧装置(2)相接，在所述尾部烟道(4)上设有静电除尘器(5)。

2. 一种使用如权利要求 1 所述装置的燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 在锅炉烟道(4)的静电除尘器(5)前或后 110~150℃低温段喷入臭氧 O_3 ，喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 0.5~1.5，将锅炉烟气中不溶于水的低价态氮氧化物氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物，二氧化硫氧化生成三氧化硫，反应时间至少为 0.5 秒；

2) 将经过上一步骤处理的锅炉烟气送入碱液洗涤塔(7)，在碱液洗涤塔中对烟气进行洗涤，同时吸收烟气中的高价态氮氧化物和硫氧化物。

3、根据权利要求 2 所述的一种锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝方法，其特征在于，所述碱液是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、氨水中的一种或多种。

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置及其方法

技术领域

本发明涉及环境保护技术领域，尤其涉及一种燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置及其方法。

背景技术

能源利用过程中产生的硫氧化物、氮氧化物对我国的大气环境造成了日益严重的危害。目前已有的脱硫技术可分为干法、半干法和湿法等几类。干法、半干法投资运行费用低，但往往存在脱硫效率不高的缺点，大型锅炉燃烧设备如电站锅炉等往往不能达到环保要求。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），该方法脱硫效率高，运行稳定，但存在耗水量大，排放废水二次污染，投资和运行成本较高等缺点。

氮氧化物的控制技术主要有两类：第一类属炉内燃烧过程控制方式，主要有低 NO_x 燃烧器技术，OFA（Over fire air）技术，低氧燃烧技术，再燃烧技术等通过燃烧过程调整来控制 NO_x 的排放，可以将 NO_x 控制在中等排放水平，一般脱硝效率在 30~50% 左右。但一方面这些技术容易造成燃烧稳定性下降，燃烧器区域容易形成局部还原性气氛，造成灰熔点下降，引起水冷壁的粘污结渣现象，影响锅炉的正常安全运行。另一方面随着环保要求的进一步提高，很难实现 NO_x 更进一步的排放控制。第二类技术为烟气脱硝技术，目前美国、日本、欧洲等国家应用最为广泛的技术为选择性催化还原技术（SCR）。SCR 技术脱硝效率高，运行稳定，但高灰布置情况下烟气中较高的粉尘颗粒容易引起催化剂的磨损、堵塞等问题，飞灰中的重金属会引起催化剂的中毒，运行和投资费用非常昂贵。我国环保工作起步较晚，二氧化硫的控制才刚刚开始，今后氮氧化物势必提上日程，若采用发达国家逐项治理的思路，采用湿法烟气脱硫 WFGD 装置脱硫，选择性催化 SCR 脱硝的方法势必增加巨额的投资、运行费用，而一些老机组甚至存在布置困难等问题，因此开发低成本、高效率的同时脱硫脱硝技术就显得尤为重要。

目前在研究的烟气同时脱硫脱硝技术有炉内干法同时脱硫脱硝技术，电催化同时脱硫脱硝技术等。其中电催化同时脱硫脱硝技术脱除效率高，运行成本低，正在成为人们研究的热点。目前的电催化技术包括电子束技术，脉冲放电等离子体技术，水蒸气氨气电晕放电活化等技术。主要利用高能电子和烟气中的中性分子（ N_2 ， O_2 ， H_2O 等）碰撞，产生一些活性自由基（ O ， OH ， O_3 ， HO_2 等），

这些自由基与烟气中的 SO_2 和 NO_x 分子反应生成 SO_3 ，高价态氮氧化物，硝酸，硫酸等，在 NH_3 存在的条件下生成硫酸铵、硝酸铵等副产品。优点是干法脱除，不产生废水废渣，能同时脱硫脱硝，副产物可以资源化利用。但由于自由基存活时间非常短，需要将自由基的产生与烟气反应器合二为一，针对整个烟道进行放电，而锅炉烟气中含有大量的 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、粉尘等物质，放电条件恶劣，同时 N_2 、 CO_2 消耗大量的输入能量，造成能量利用率低，整体运行费用昂贵。

发明内容

本发明的目的是针对各种电催化技术针对整个烟道放电，能耗较高的问题，提供一种燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置及其方法。

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置具有依次相连接的锅炉炉膛、尾部烟道、碱液洗涤塔，碱液洗涤塔上部设有除雾器，碱液洗涤塔下部设有储液槽，碱液洗涤塔顶部与烟囱相接，碱液洗涤塔底部与硝酸盐硫酸盐浓缩结晶装置相接，尾部烟道依次与臭氧发生装置、干燥过滤制氧装置相接，在所述尾部烟道上设有静电除尘器。

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝方法包括以下步骤：

1) 在锅炉烟道(4)的静电除尘器(5)前或后 $110\sim 150^\circ\text{C}$ 低温段喷入臭氧 O_3 ，喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 $0.5\sim 1.5$ ，将锅炉烟气中不溶于水的低价态氮氧化物氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物，二氧化硫氧化生成三氧化硫，反应时间至少为 0.5 秒；

2) 将经过上一步骤处理的锅炉烟气送入碱液洗涤塔(7)，在碱液洗涤塔中对烟气进行洗涤，同时吸收烟气中的高价态氮氧化物和硫氧化物。

所述碱液是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、氨水其中至少一种。

本发明的有益效果是：本发明提供的烟气同时脱硫脱硝新方法，可以同时达到 80% 以上的脱硝效率和 95% 以上的脱硫效率，经估算投资比传统 SCR+WFGD 方式便宜 30~60%，运行成本节省 60% 左右

附图说明

图 1 是燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置 I 结构示意图；

图 2 是燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置 II 结构示意图；

图中：锅炉炉膛 1、干燥过滤制氧装置 2、臭氧发生装置 3、尾部烟道 4、静电除尘器 5、储液槽 6、碱液洗涤塔 7、除雾器 8、烟囱 9、硝酸盐硫酸盐结晶处理装置 10。

具体实施方式

本发明针对局部空气或氧气放电产生臭氧后喷入烟道对氮氧化物与硫氧化物进行氧化，尾部结合湿法洗涤装置进行同时脱除，若已安装湿法脱硫装置则可以与之进行有效结合，实现同时脱硫脱硝。

O_3 作为自由基的一种在电子束、脉冲等离子体放电中广泛存在，而 O_3 生存周期相对较长，因此可将少量空气或氧气首先电离生成 O_3 ，然后送入锅炉烟道，就可大大降低系统的电耗，经估算 O_3 仅需对总烟气量 3% 左右的气体进行放电就能够满足要求。

下面结合附图和具体实施例进一步详细描述本发明。

如图所示，燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝装置具有依次相连接的锅炉炉膛 1、尾部烟道 4、碱液洗涤塔 7，碱液洗涤塔上部设有除雾器 8，碱液洗涤塔下部设有储液槽 6，碱液洗涤塔顶部与烟囱 9 相接，碱液洗涤塔底部与硝酸盐硫酸盐浓缩结晶装置 10 相接，尾部烟道 4 依次与臭氧发生装置 3、干燥过滤制氧装置 2 相接，在所述尾部烟道 4 上设有静电除尘器 5。

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝方法包括以下步骤：

1) 在锅炉烟道 4 的静电除尘器 5 前或后 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 低温段喷入臭氧 O_3 ，喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 $0.5\sim 1.5$ ，将锅炉烟气中不溶于水的低价态氮氧化物氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物，二氧化硫氧化生成三氧化硫，反应时间至少为 0.5 秒；

2) 将经过上一步骤处理的锅炉烟气送入碱液洗涤塔 7，在碱液洗涤塔中对烟气进行洗涤，同时吸收烟气中的高价态氮氧化物和硫氧化物。

锅炉烟气排放的 NO_x 中， NO 占 95% 以上，其它为 NO_2 、 N_2O 等，而 NO 不溶于水，是难于处理的气态污染物质之一，而高价态的 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 可以与水反应生成 HNO_2 、 HNO_3 ，极易被湿法洗涤装置脱除。通过在锅炉烟道 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 温度区间喷入臭氧， O_3/NO 摩尔比例取 $0.5\sim 1.5$ ，可以将 NO 氧化为易溶于水的高价态物质，通过湿法洗涤塔进行脱除，部分 SO_2 也可以被氧化生成 SO_3 ，湿法洗涤对 SO_2 的脱除已相当有效， SO_3 比 SO_2 更易溶解与水，在臭氧氧化尾部配合湿法洗涤装置就可以实现高效同时脱硫脱硝，脱硝效率与喷入臭氧量相关。如果已配备石灰石/石膏湿法烟气脱硫设备，或者水膜除尘器，则可以对其进行适当改造后与该方法进行整合，节省投资成本。

具体过程为：在锅炉尾部烟道 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 温度区间喷入臭氧，喷入位置可以在静电除尘器之前或之后，臭氧喷入量根据烟气中 NO 浓度按 O_3/NO 摩尔比

0.5~1.5:1 选取,氧化后的氮氧化物和硫氧化物通过湿法洗涤塔进行脱除,吸收液为碱液,吸收液循环利用,富集的硫酸盐硝酸盐浓缩结晶后出售或进一步处理。下面结合附图进一步说明:

实施例 1

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝布置方案 I,如图 1 所示。空气经干燥净化后送入干燥过滤制氧装置,产生的氧气送入臭氧发生装置以制备高浓度臭氧,臭氧送入空气预热器后静电除尘器前的温度约为 150℃的含尘烟道,喷入量根据烟气氮氧化物浓度,按臭氧与氮氧化物摩尔比 1.1:1 时时调整,保证至少 0.5s 反应时间。喷口采用多孔网格喷射,喷入位置在空预器烟气出口 1m 处。处理后的烟气经静电除尘器后进入湿法洗涤塔,吸收液循环利用,烟气经湿法洗涤塔、除雾器处理后送入烟囱,吸收的硫酸盐与硝酸盐进行浓缩结晶处理。洗涤塔采用碱液作为吸收剂,洗涤塔为喷淋塔或填料塔。作为吸收剂的碱液是氢氧化钠,也可以是水、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙或氨水中的一种或多种。

实施例 2

燃煤锅炉烟气臭氧氧化同时脱硫脱硝置方案 II,如图 2 所示。将臭氧送入静电除尘器之后约 110℃左右的低尘烟气环境,臭氧喷入量根据烟气氮氧化物浓度,按臭氧与氮氧化物摩尔比 1.0 动态调整,喷入点位置保证距洗涤塔入口 0.5s 以上停留时间。臭氧采用多孔网格状喷射方式进行,氧化后的烟气进入碱液洗涤塔进行吸收,吸收液循环利用,烟气经洗涤、除雾后送入烟囱排放,吸收的硫酸盐与硝酸盐进行浓缩结晶处理。洗涤塔采用碱液作为吸收剂,洗涤塔为喷淋塔或填料塔。作为吸收剂的碱液是氢氧化钠,也可以氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙或氨水中的一种或多种。

最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。

本发明可用其他的不违背本发明的精神和主要特征的具体形式来概述。因此,无论从哪一点来看,本发明的上述实施方案都只能认为是对本发明的说明而不能限制本发明,权利要求书指出了本发明的范围,而上述的说明并未指出本发明的范围,因此,在与本发明的权利要求书相当的含意和范围内的任何改变,都应认为是包括在权利要求书的范围内。

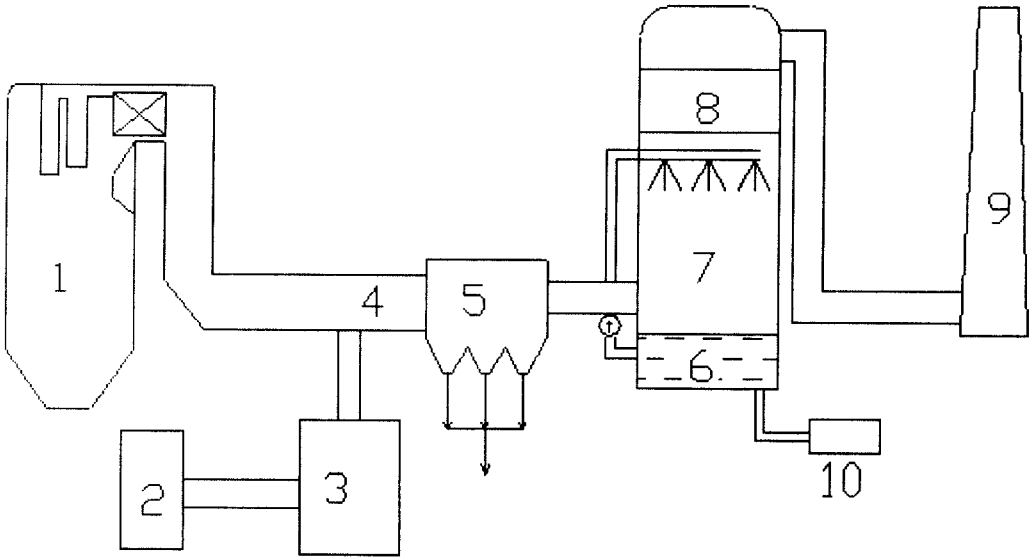


图 1

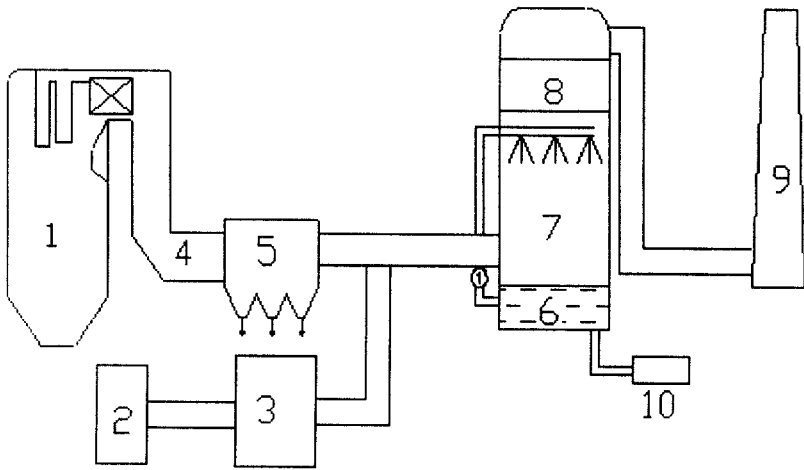


图 2