



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103100294 A

(43) 申请公布日 2013.05.15

(21) 申请号 201110360702.7

(22) 申请日 2011.11.15

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中石化洛阳工程有限公司

(72) 发明人 杜江 何文 刘志龙 葛永慧

陈卫红

(74) 专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司

41110

代理人 郭中民

(51) Int. Cl.

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法。其方法是烟气降温到30~110℃,将臭氧通入降温后的烟气中进行反应,反应时间为0~10秒,反应完的气体引入吸收塔,吸收塔内喷入碱液,用碱液对反应完的气体进行吸收,吸收后的气体可以排放到空气中或进入其它装置,吸收后的碱液进行循环使用。使用本发明方法可高效、高选择性地脱除烟气中的氮氧化物,该方法可用于燃煤电厂、水泥厂、炼油厂和钢厂等有大量烟气的工业装置上。

1. 一种臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法,其特征在于包括下述步骤:

1) 烟气降温到 30 ~ 110℃之间,然后将臭氧通入降温后的烟气中进行反应,反应时间为 0 ~ 10 秒,通入的臭氧量与氮氧化合物的摩尔比为 0.5 ~ 2 : 1;

2) 将步骤 1) 中反应完的气体引入吸收塔,吸收塔上部喷入碱液,用碱液对反应完的气体进行吸收,吸收后的气体排放到空气中或进入其它装置,吸收后的碱液进行循环使用,吸收塔内碱液的 PH 值为 6.5 ~ 8,喷入吸收塔内的碱液量与吸收塔内反应完的气体的摩尔比为 20 ~ 1 : 1;

3) 根据步骤 2) 中吸收塔内 PH 值的变化情况引入新鲜碱液,并排出吸收塔底部一部分结晶物料。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述臭氧和烟气的反应在反应器中进行,臭氧从反应器中上部进入反应器,烟气从反应器底部进入反应器。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 1) 中反应完的气体引入吸收塔的中下部。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述吸收塔内的碱液为氢氧化钠、氢氧化钙、氨水和碳酸钙中的一种以上。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述烟气温度为 40 ~ 90℃。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述臭氧采用氧气气源或空气气源制备。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述反应时间为 2 ~ 8 秒。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述臭氧量与氮氧化合物的摩尔比为 1.2 ~ 1.8 : 1。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 2) 吸收塔内 PH 值为 6.8 ~ 7.5。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 2) 吸收塔内喷入吸收塔内的碱液量与吸收塔内反应完的气体的摩尔比为 5 ~ 1.5 : 1。

## 臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术领域,特别涉及一种臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知,环境保护已经成为当今世界关注的热点问题,环境质量的控制水平成为一个国家发展程度的衡量标准。 $\text{NO}_x$  作为一种污染气体在空气中的含量逐年呈上升趋势,这主要是由于燃煤发电厂和炼油化工厂催化裂化 (FCC) 装置等固定源以及汽车、火车等移动源排放的废气所造成的。其中, $\text{NO}$  在阳光作用下易形成酸雨、光化学烟雾,严重危害人体的呼吸系统;而  $\text{N}_2\text{O}$  能强烈吸收红外辐射,有助于温室效应的加强。因此,消除  $\text{NO}_x$  对环境保护具有很重要的意义。许多国家已经制定了严格的  $\text{NO}_x$  排放标准。

[0003] 目前,在烟气脱硝技术领域国内外学者进行了大量的研究工作,目前控制  $\text{NO}_x$  排放的措施大致分为两类,一类是烟气净化技术,脱除烟气中的  $\text{NO}_x$ ;另一类是低  $\text{NO}_x$  燃烧技术,通过各种技术手段,抑制或还原燃烧过程中的  $\text{NO}_x$ ,达到降低  $\text{NO}_x$  排放的目的。湿法脱氮技术有选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction,简称 SCR) 法、选择性非催化还原 (Selective Non-Catalytic Reduction,简称 SNCR) 法、湿式络合吸收法等。SNCR 是用  $\text{NH}_3$ 、尿素等还原剂喷入炉内与  $\text{NO}_x$  进行选择反应,不用催化剂,因此必须在高温区加入还原剂。还原剂喷入炉膛温度为  $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  之间,该还原剂迅速热分解成  $\text{NH}_3$  并与烟气中的  $\text{NO}_x$  进行 SNCR 反应生成  $\text{N}_2$ 。该法特点是不需催化剂,旧设备改造量小,投资较 SCR 法小,但氨液消耗量较 SCR 法多。SCR 法是指氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 的选择性催化还原过程,既是在催化剂的作用下,通过加氨 ( $\text{NH}_3$ ) 可以把  $\text{NO}_x$  转化成氮气 ( $\text{N}_2$ ) 和水,由于  $\text{NH}_3$  可以“选择性的”和  $\text{NO}_x$  反应而不是被氧气 ( $\text{O}_2$ ) 氧化,因此反应被称为具有“选择性”。反应可以在  $280 \sim 450^\circ\text{C}$  之间进行。该法的优点是:反应温度较低,净化率高,工艺设备紧凑,运行可靠,还原后的氮气放空,无二次污染。但也存在一些明显的缺点:烟气成分复杂,某些污染物可使催化剂中毒;高分散的粉尘微粒可覆盖催化剂的表面,使其活性下降;投资与运行费用较高、 $\text{NH}_3$  易泄漏,操作及贮存困难,且易形成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

[0004] 中国专利 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。其方法包括以下步骤:1) 在锅炉烟道的静电除尘器前或后的  $110 \sim 150^\circ\text{C}$  低温段喷入臭氧  $\text{O}_3$ ,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,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。但臭氧在常温常压下白天约 3 分钟就完全分解为氧气,温度达到  $100^\circ\text{C}$  分解非常剧烈,而该技术指出反应温度为  $110 \sim 150^\circ\text{C}$  之间,在此温度下臭氧瞬间就变为氧气,还未与氮氧化物进行反应就不再具有强氧化性,所以该技术在实际应用情况下很难达到好的效果。

[0005] 中国专利 CN101485957A 公开了一种燃煤锅炉烟气处理技术,旨在提供一种臭氧

氧化结合双塔洗涤对燃煤锅炉的烟气同时脱硫脱硝的装置及方法。该装置包括烟道,烟道依次与换热器、碱液洗涤塔 A、碱液洗涤塔 B 相连接;碱液洗涤塔 A 和碱液洗涤塔 B 内分别设置循环喷淋装置 A 和循环喷淋装置 B,臭氧发生器分别与碱液洗涤塔 A 下部液相区和进入碱液洗涤塔 B 前的管道相连。使用该技术可以达到 80% 以上的脱硝效率和 95% 以上的脱硫效率。但该技术采用先进行脱硫再进行脱硝的顺序,其实氮氧化物比硫氧化物更易与臭氧反应,所以该专利的工艺路线恰好颠倒;同时一般烟气中硫含量要大于氮氧化物含量,采用臭氧脱硫需要大量的臭氧,臭氧的发生成本不仅在于氧气来源,而在于其电耗较高,所以对于脱硫来说,很少采用臭氧氧化的,就是因为其成本太高。

[0006] 中国专利 CN101259369A 公开了一种烟气脱硫脱硝除尘一体化工艺,其是将烟气通过反应器发生氧化反应和酸碱中和反应进行脱硫脱硝,处理后的烟气经过除尘得到纯净烟气。整套的工艺装置,包括臭氧发生器,产生的水供给溶气机制得富氧吸收液,送入反应器与烟气混合进行氧化反应。反应器包括文氏管、弯头、熟石灰分布板、直管和直角型导流板。本发明为全新工艺、效率高、投资少、运行费用低。该技术先将臭氧溶于水后再与烟气进行反应,因为烟气中除了水蒸气之外很少有成分能溶于水中,臭氧即使能溶于水中,臭氧也需要先打破气液界面再进行反应,增加了反应阻力,减少了反应物的接触机会。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法,以克服现有技术反应温度高和成本较高等缺点。使用本发明方法可以高效地脱除烟气中的氮氧化物,并且本发明方法的成本较低、选择性好。本发明方法可以用于燃煤电厂、水泥厂、炼油厂、钢厂等有大量烟气产生的工业装置上。

[0008] 本发明提供一种臭氧氧化法脱除烟气中氮氧化合物的方法,其特征在于包括下述步骤:

[0009] 1) 烟气降温到 30 ~ 110℃ 之间,优选 40 ~ 90℃ 之间,然后将臭氧通入降温后的烟气中进行反应,在该反应中由于反应放出的热量很小,所以反应温度基本维持不变,反应时间为 0 ~ 10 秒之间,优选 2 ~ 8 秒之间;通入的臭氧量与氮氧化合物的摩尔比为 0.5 ~ 2 : 1 之间,优选 1.2 ~ 1.8 : 1。

[0010] 2) 将步骤 1) 中反应完的气体引入吸收塔,吸收塔上部喷入碱液,用碱液对反应完的气体进行吸收,吸收后的气体可以排放到空气中或进入其它装置,反应后的碱液进行循环使用,保持碱液的 PH 值为 6.5 ~ 8 之间,优选 6.8 ~ 7.5 之间;喷入吸收塔内的碱液量与吸收塔内反应完的气体的摩尔比为 20 ~ 1 : 1 之间,优选 5 ~ 1.5 : 1 之间。

[0011] 3) 根据步骤 2) 中吸收塔内 PH 值的变化情况引入新鲜碱液,并排出吸收塔底部一部分结晶物料。

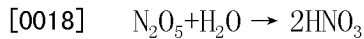
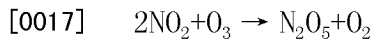
[0012] 本发明进一步技术特征在于:所述臭氧和烟气的反应在反应器中进行,臭氧从反应器中上部进入反应器,烟气从反应器底部进入反应器。

[0013] 本发明进一步技术特征在于:所述步骤 1) 中反应完的气体引入吸收塔的中下部。

[0014] 本发明方法所需的臭氧主要是通过氧气源或者空气源制备的。

[0015] 本发明方法中臭氧与烟气中的氮气发生反应,其主要反应如下:

[0016]  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$



[0020] 本发明方法中所述吸收塔内的碱液可以为氢氧化钠、氢氧化钙、氨水和碳酸钙等中的一种以上。

[0021] 本发明与现有技术相比,由于其采用臭氧氧化法具有极好的选择性和反应活性,与氮氧化物能迅速的反应,并且所生成的  $\text{N}_2\text{O}_5$  极易溶于水中,因此反应十分迅速快捷,适宜于烟气量较大的工业装置;并且本发明方法脱硝效率高。另外本发有投资低于常规的 SCR 方法等,且没有氨逃逸等现象,有利于后处理工艺。另外,  $\text{O}_3$  具有自分解性,分解产物为无毒的  $\text{O}_2$ ,无二次污染。本发明方法脱硝效率高,成本低。

[0022] 下面结合附图的具体实施例对本发明作进一步详细说明,但并不限制本发明的范围。

### 附图说明

[0023] 图是本发明一种简单流程图。

[0024] 图中:1- 反应器, 2- 臭氧, 3- 烟气, 5- 泵,

[0025] 6- 碱液, 7- 吸收塔, 8- 新鲜碱液,

[0026] 9- 脱除氮氧化物后的烟气。

[0027] 如图所示,将温度为  $30 \sim 110^\circ\text{C}$ , 优选  $40 \sim 90^\circ\text{C}$  的烟气 3 从反应器 1 的底部通入,臭氧 2 从反应器 1 的中上部通入,烟气 3 与臭氧 2 这两股气体在反应器 1 内部进行反应,反应时间为  $0 \sim 10$  秒,优选  $2 \sim 8$  秒;通入的臭氧量与氮氧化物的的摩尔比为  $0.5 \sim 2 : 1$ ,优选  $1.2 \sim 1.8 : 1$ 。由于反应放出的热量很小,所以反应温度维持不变。

[0028] 反应器 1 中反应完的气体进入吸收塔 7 的中下部,吸收塔 7 的上部喷入碱液 6,对反应完的气体进行吸收,吸收后的气体为脱除氮氧化物后的烟气 9,脱除氮氧化物后的烟气 9 可以排放到空气中或进入其它装置,反应后的碱液经泵 5 泵送入吸收塔 7 循环使用,保持碱液的 PH 值为  $6.5 \sim 8$ ,优选  $6.8 \sim 7.5$  之间;喷入吸收塔内的碱液量与吸收塔内反应完的气体的摩尔比为  $20 \sim 1 : 1$  之间,优选  $5 \sim 1.5 : 1$  之间。根据吸收塔 7 内 PH 值的变化情况从吸收塔 7 的上部引入新鲜碱液 8;随着吸收的碱液增多,会在吸收塔底部出现一些盐类的结晶,可以将这些结晶取出,上层清澈的碱液依旧可以循环使用。这些结晶中主要含有硝酸钠、硫酸钠、硝酸钙、硫酸钙、亚硫酸钠等物质,这些物质可以经提纯后作为工业原料使用。

### 实施例

[0029] 实施例 1

[0030] 将  $500\text{ppmvNO}_x$  的烟气降低温度到  $90^\circ\text{C}$  以下,通入臭氧浓度为  $500\text{ppmv}$ ,反应时间 5 秒,然后将烟气送入到吸收塔中,通入 4% 的氢氧化钠溶液进行吸收,液气比为  $3 : 1$ ,将吸收后的烟气可以直接排空,其中  $\text{NO}_x$  的浓度为  $10\text{ppmv}$ ,脱硝效率为 98%,碱液可以继续循环使用。整个烟气流量不变,  $\text{NO}_x$  排放减少。实验证明氮氧化物大部分被转化为硝酸根离子,达到了减排的目的。

**[0031] 实施例 2**

[0032] 将 300ppmvNO<sub>x</sub> 的烟气降低温度到 80℃ 以下, 通入臭氧浓度为 500ppmv, 反应时间 3 秒, 然后将烟气送入到吸收塔中, 通入 4% 的氢氧化钠溶液进行吸收, 液气比为 4 : 1, 将吸收后的烟气可以直接排空, 其中 NO<sub>x</sub> 的浓度为 10ppmv, 脱硝效率为 97%, 碱液可以继续循环使用。整个烟气流量不变, NO<sub>x</sub> 排放减少。实验证明氮氧化物大部分被转化为硝酸根离子, 达到了减排的目的。

**[0033] 实施例 3**

[0034] 将 200ppmvNO<sub>x</sub> 的烟气降低温度到 60℃, 通入臭氧浓度为 300ppmv, 反应时间 5 秒, 然后将烟气送入到吸收塔中, 通入 4% 的氢氧化钙溶液进行吸收, 液气比为 3.5 : 1, 将吸收后的烟气可以直接排空, 其中 NO<sub>x</sub> 的浓度为 0ppmv, 脱硝效率为 100%, 碱液可以继续循环使用。整个烟气流量不变, NO<sub>x</sub> 排放减少。实验证明氮氧化物大部分被转化为硝酸根离子, 达到了减排的目的。

**[0035] 实施例 4**

[0036] 将 420ppmvNO<sub>x</sub> 的烟气降低温度到 40℃, 通入臭氧浓度为 600ppmv, 反应时间 5 秒, 然后将烟气送入到吸收塔中, 通入 4% 的氢氧化钙溶液进行吸收, 液气比为 5 : 1, 将吸收后的烟气可以直接排空, 其中 NO<sub>x</sub> 的浓度为 0ppmv, 脱硝效率为 100%, 碱液可以继续循环使用。整个烟气流量不变, NO<sub>x</sub> 排放减少。实验证明氮氧化物大部分被转化为硝酸根离子, 达到了减排的目的。

**[0037] 实施例 5**

[0038] 将 180ppmvNO<sub>x</sub> 的烟气降低温度到 40℃, 通入臭氧浓度为 300ppmv, 反应时间 4 秒, 然后将烟气送入到吸收塔中, 通入 4% 的碳酸钙溶液进行吸收, 液气比为 2.5 : 1, 将吸收后的烟气可以直接排空, 其中 NO<sub>x</sub> 的浓度为 0ppmv, 脱硝效率为 100%, 碱液可以继续循环使用。整个烟气流量不变, NO<sub>x</sub> 排放减少。实验证明氮氧化物大部分被转化为硝酸根离子, 达到了减排的目的。

