

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610053089.3

[43] 公开日 2007年3月7日

[11] 公开号 CN 1923337A

[22] 申请日 2006.8.23

[21] 申请号 200610053089.3

[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

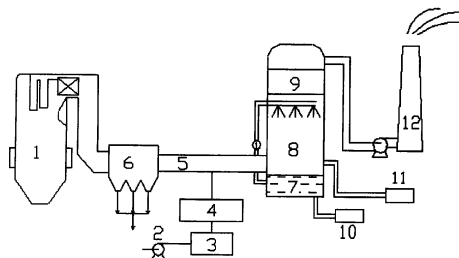
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置及其方法

[57] 摘要

本发明公开了一种锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置及其方法。包括以下步骤：1) 在锅炉烟道上的静电除尘器前或后，110 ~ 150℃ 低温段喷入臭氧，喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 1.1 ~ 2.0，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中对进行洗涤，同时吸收烟气中的氮氧化物、硫氧化物、汞以及氯化氢、氟化氢，同时在储液槽中加入 H_2S 、 Na_2S 或 $NaHS$ 对汞进行固定。本发明的有益效果是：本发明提供的锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除新方法，可以在达到 80% 以上的脱硝效率和 95% 以上的脱硫效率的同时，实现 80% 以上的脱汞效率、95% 以上的脱氯脱氟效率以及部分挥发性有机污染的氧化降解，能够满足环保要求。



1. 一种锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置，其特征在于它具有依次连接的锅炉炉膛(1)、尾部烟道(6)、碱液洗涤塔(8)，碱液洗涤塔上部设有除雾器(9)，碱液洗涤塔下部设有储液槽(7)，碱液洗涤塔顶部与烟囱(12)相接，碱液洗涤塔底部与硝酸盐硫酸盐结晶处理装置(10)相接，储液槽液面上部的塔壁上接有碱液及汞稳定剂添加装置(11)，在尾部烟道(6)上设有静电除尘器(5)。

2、一种使用如权利要求1所述的锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除方法，包括以下步骤：

1) 在锅炉烟道(6)上的静电除尘器(5)前或后，110~150℃低温段喷入臭氧，喷入臭氧量与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为1.1~2.0，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，元素态汞氧化成易溶于水的二价汞，挥发性有机污染物氧化降解，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(8)中对进行洗涤，同时吸收烟气中的高价态氮氧化物、硫氧化物、汞以及氯化氢、氟化氢，同时在储液槽(7)中加入 H_2S 、 Na_2S 或 $NaHS$ 汞固定剂，使二价汞生成 HgS 沉淀，吸收的硫酸盐与硝酸盐进行浓缩结晶。

3、根据权利要求2所述的一种锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除方法，其特征在于，所述低价态氮氧化物主要为 NO ；所述高价态氮氧化物主要为 NO_2 、 NO_3 和 N_2O_5 。

4、根据权利要求2所述的一种锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除方法，其特征在于，所述的碱液是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙或氨水中一种或多种。

锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置及其方法

技术领域

本发明涉及环境保护技术领域，尤其涉及到一种锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置及其方法。

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，除此之外微量的重金属汞 Hg、HCl、HF 以及挥发性有机污染物 VOC 等危害也日益引起人们的重视。目前已对二氧化硫进行了大规模的治理与控制，氮氧化物的控制也已日益提上日程，汞、氯、氟、挥发性有机污染物等在我国燃煤锅炉中尚未有明确要求。随着我国经济社会的发展以及人们环境保护意识的增强，这些污染物势必要逐步进行控制。

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，大规模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。

目前的汞控制方法，主要有活性炭吸附法，湿法烟气脱硫（WFGD）装置脱汞方法和飞灰吸附脱汞方法。由于燃煤锅炉汞本底浓度较低，活性炭消耗量大，成本较高。湿法烟气脱硫装置仅能对二价汞进行有效吸收，而元素态汞往往占50%以上，湿法烟气脱硫装置WFGD对元素态汞却无能为力，其脱汞效率总体偏低。飞灰吸附脱汞效率较低，目前仍处于实验室研究阶段。而对于锅炉烟气中的氯化氢HCl和氟化氢HF以及挥发性有机污染物VOC，除在垃圾焚烧炉等特殊高浓度场合外，一般均处于无控状态。

目前在研究的烟气多种污染物同时脱除技术有炉内干法同时脱硫脱硝技术，电催化同时脱除技术等。其中电催化同时脱除技术脱除效率高，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，对Hg，VOC等也有一定的脱除效率。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，提供一种锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置及其方法。

锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置具有依次连接的锅炉炉膛、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结晶处理装置相接，储液槽液面上部的塔壁上接有碱液及汞稳定剂添加装置，在尾部烟道上设有静电除尘器。

锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除方法包括以下步骤：

1) 在锅炉烟道上的静电除尘器前或后, 110~150℃低温段喷入臭氧, 喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 1.1~2.0, 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, 元素态汞氧化成易溶于水的二价汞, 挥发性有机污染物氧化降解, 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中对进行洗涤, 同时吸收烟气中的高价态氮氧化物、硫氧化物、汞以及氯化氢、氟化氢, 在储液槽中加入 H_2S 、 Na_2S 或 $NaHS$ 汞固定剂, 使二价汞生成 HgS 沉淀, 硫酸盐与硝酸盐浓缩结晶。碱液是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙或氨水中一种或多种。

本发明的有益效果是: 本发明提供的锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除新方法, 可以在达到 80% 以上的脱硝效率和 95% 以上的脱硫效率的同时, 实现 80% 以上的脱汞效率、95% 以上的脱氯脱氟效率以及部分挥发性有机污染的氧化降解, 能够满足今后日益严格的环保要求。

附图说明

图 1 是锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置 I 结构示意图;

图 2 是锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置 II 结构示意图;

图中: 锅炉炉膛 1、风机 2、空气干燥净化装置 3、臭氧发生装置 4、静电除尘器 5、尾部烟道 6、储液槽 7、碱液洗涤塔 8、除雾器 9、硝酸盐硫酸盐结晶处理装置 10、碱液及汞稳定剂添加装置 11、烟囱 12。

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、硫氧化物、汞、VOC 等进行氧化或降解, 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、脱汞、脱氯、脱氟、脱 VOC。

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。

如图所示, 锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除装置具有依次连接的锅

炉膛 1、尾部烟道 6、碱液洗涤塔 8，碱液洗涤塔上部设有除雾器 9，碱液洗涤塔下部设有储液槽 7，碱液洗涤塔顶部与烟囱 12 相接，碱液洗涤塔底部与硝酸盐硫酸盐结晶处理装置 10 相接，储液槽液面上部的塔壁上接有碱液及汞稳定剂添加装置 11，在尾部烟道 6 上设有静电除尘器 5。

锅炉烟气多种污染物臭氧氧化同时脱除方法，包括以下步骤：

1) 在锅炉烟道 6 上的静电除尘器 5 前或后，110~150℃低温段喷入臭氧，喷入臭氧与锅炉烟气中的氮氧化物摩尔比例为 1.1~2.0，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，元素态汞氧化成易溶于水的二价汞，挥发性有机污染物氧化降解，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 8 中对进行洗涤，同时吸收烟气中的高价态氮氧化物、硫氧化物、汞以及氯化氢、氟化氢，在储液槽中加入 H_2S 、 Na_2S 或 $NaHS$ 汞固定剂，使二价汞生成 HgS 沉淀，硫酸盐与硝酸盐进行浓缩结晶。

下面结合附图和具体实施例进一步详细描述本发明。

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，锅炉烟气中的汞分为颗粒态吸附汞、元素汞和二价汞，其中气相中的元素态汞占气相总汞的 50% 以上，而元素态汞不溶于水、易挥发很难有效捕集。通过在锅炉烟道 110~150℃ 温度区间喷入臭氧， O_3/NO 摩尔比例取 1.1~2.0，可以将 NO 氧化为易溶于水的高价态物质，元素汞氧化成二价汞，通过湿法洗涤塔进行脱除，部分挥发性有机污染物被氧化降解，部分 SO_2 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，同时微量 HCl 、 HF 也易溶液水，在臭氧氧化尾部配合湿法洗涤装置就可以实现多种污染物的高效同时脱除，脱硝、脱汞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，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 110~150℃ 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 1.1~2.0:1 选取，氧化后的氮氧化物、硫氧化物、二价汞、氯化氢、氟化氢等

通过湿法洗涤塔进行脱除，吸收液为碱液，吸收液循环利用，吸收液中加入 H_2S 、 Na_2S 、 $NaHS$ 等汞稳定剂，使汞生成稳定的硫化汞 HgS 沉淀，富集的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、氟化物等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

如图 1 所示，空气或氧气经干燥净化后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 $150^{\circ}C$ 的含尘烟道，喷入量根据烟气氮氧化物浓度以及脱除率要求按臭氧与氮氧化物摩尔比例 1.1 进行时时调整，保证至少 0.5s 反应时间。喷口采用多孔网格喷射，处理后的烟气经静电除尘器后进入碱液洗涤塔，吸收液循环利用，烟气经湿法洗涤、除雾后送入烟囱排放。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、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙或氨水中的一种或多种，碱液循环利用，吸收的硫酸盐、硝酸盐进行浓缩结晶处理，同时补充碱液和添加汞固定剂，使汞生成稳定的硫化汞沉淀。

实施例 2

如图 2 所示，空气或氧气送入臭氧发生装置以制备高浓度臭氧，将臭氧喷入电除尘器后碱液洗涤塔之前 $110^{\circ}C$ 左右的低尘烟道，臭氧喷入量根据烟气氮氧化物浓度和各种污染物脱除率要求，按臭氧与氮氧化物摩尔比 2.0 进行动态调整，喷入点位置保证烟气距洗涤塔入口有 0.5s 以上的停留时间。喷射采用多孔网格状喷射测量以强化混合，处理后的烟气进入碱液洗涤塔进行吸收，氮氧化物、硫氧化物、汞、氯、氟等大气污染物质均能够高效吸收，碱液洗涤塔所用碱液可以是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钙或氨水中的一种或多种，吸收液循环使用，一定浓度的硫酸盐、硝酸盐进行浓缩结晶，同时补充碱液和添加汞固定剂，使二价汞生成硫化汞沉淀。

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义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。

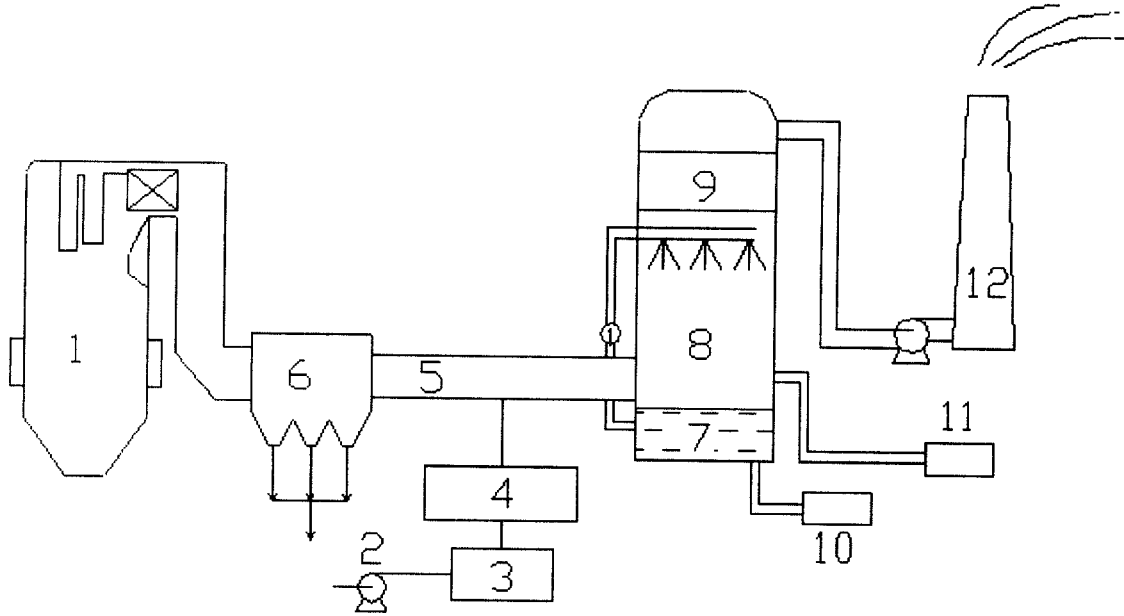


图 1

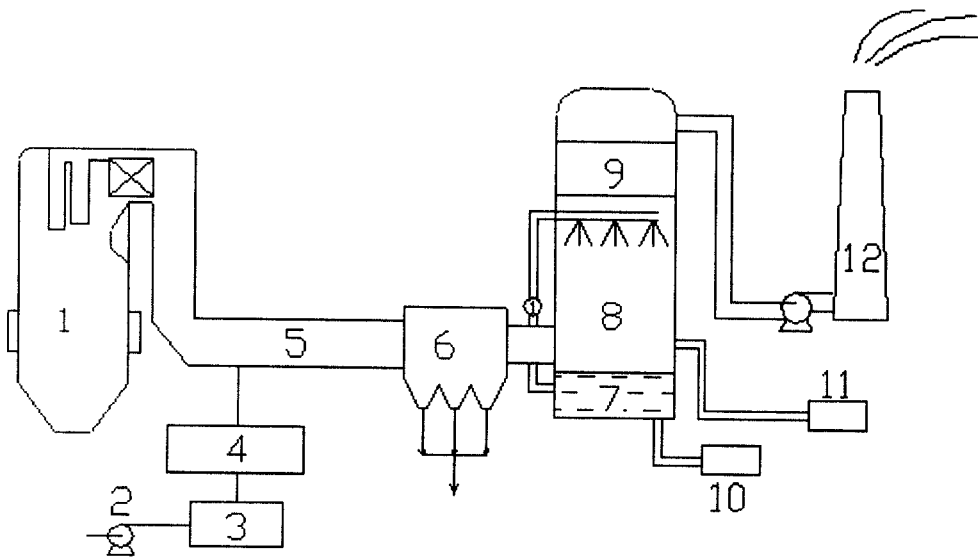


图 2