



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105903329 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201610421022.4

*B01D 53/78*(2006.01)

(22)申请日 2016.06.14

*B01D 53/86*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*B01D 53/96*(2006.01)

申请公布号 CN 105903329 A

*B01J 23/889*(2006.01)

(43)申请公布日 2016.08.31

(56)对比文件

(73)专利权人 广东万引科技发展有限公司

CN 101298017 A,2008.11.05,说明书第2页  
第5段-第3页第7段.

地址 510000 广东省广州市天河区水荫四  
横路34号1栋202

CN 103816799 A,2014.05.28,说明书第  
[0005]-[0016]段.

(72)发明人 陈新智 刘宁 张同生 贺文良  
伍家纬

CN 103372418 A,2013.10.30,说明书第  
[0010]-[0013]段.

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限  
公司 11212

CN 101411984 A,2009.04.22,说明书第  
[0008]-[0010]段,第[0018]-[0028]段.

代理人 谈杰

CN 103203176 A,2013.07.17,全文.

CN 101530729 A,2009.09.16,全文.

(51)Int.Cl.

审查员 杨波

*B01D 53/60*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种烟气脱硫脱硝工艺

(57)摘要

本发明公开了一种烟气脱硫脱硝工艺,包括以下步骤:首先将脱硝剂加入到烟气流中,使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器,以除去烟气中的硫和硝;然后将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离,分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用。该工艺颗粒选择脱硝剂以及催化剂的种类,使得脱硫脱硝效率大大提高,成本大大降低。

1. 一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将脱硝剂加入到烟气流中,使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器,以除去烟气中的硫和硝;其中脱硝剂以重量份数计,包括醋酸钙镁盐20-30份,氧化钛5-10份,二氧化锰2-5份,氧化铈0.5-1份,水50-80份,羟丙基甲基纤维素10-15份;钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体,以溴盐为修饰剂;

(2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离,分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用;

其中,步骤(1)中,所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

a) 按摩尔比为(1-2):(1-2):(2-6)称量铁源、锰源和钛源,并将其溶于水,定容后匀速搅拌0.5-1.5h,得到均匀的前驱体溶液;

b) 将步骤a)制得的前驱体溶液和共沉淀剂均以一定的滴速进行混合沉淀,制得共沉淀初产物,不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11,然后进行老化,得到共沉淀产物;

c) 将步骤b)制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离,并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后,得到黑褐色饼状初产物,将其置于烘箱中在100-110℃下干燥8-16h,得到黑褐色块状物;

d) 将步骤c)制得的黑褐色块状物置于气氛炉内煅烧,煅烧气氛为空气,将煅烧后的黑褐色块状物研磨,过40-60目筛,得到催化剂。

2. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤(1)中,所述脱硝剂,以重量份数计,包括醋酸钙镁盐28份,氧化钛7份,二氧化锰3份,氧化铈0.5份,水65份,羟丙基甲基纤维素11份。

3. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤(1)中,所述溴盐为溴化钠或溴化铵。

4. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤(1)中,所述流化床反应器内去除烟气内的硫和硝是在350-450℃下进行的。

5. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤b)中,所述共沉淀剂为质量百分含量为25%的氨水沉淀剂。

6. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤b)中,所述前驱体溶液和共沉淀剂进行混合沉淀时的滴速分别为100-120滴/min、120-150滴/min。

7. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤b)中,所述老化条件为:55-65℃下匀速搅拌老化1-3h。

8. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤d)中,所述煅烧的条件为:马弗炉内于400-800℃下煅烧4-6h。

9. 如权利要求1所述的一种烟气脱硫脱硝工艺,其特征在于,步骤a)中,所述铁源为九水硝酸铁,锰源为质量百分含量为50%的硝酸锰溶液,钛源为硫酸氧钛。

## 一种烟气脱硫脱硝工艺

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及大气污染治理领域，具体的涉及一种新型烟气脱硫脱硝工艺。

### 背景技术：

[0002] 随着我国经济的发展，在能源消费中带来的环境污染也越来越严重。其中，大气烟尘、酸雨、温室效应和臭氧层的破坏已成为危害人类生存的四大杀手。在我国，二氧化硫、氮氧化物等有害物质主要是由燃煤过程产生的。排放燃煤烟气所含的烟尘、二氧化硫、氮氧化物等有害物质是造成大气污染、酸雨的主要来源。而且近年酸雨的类型已经从硫酸型向硫酸和硝酸复合型转化，如果再不加强对烟气中氮氧化物的治理，氮氧化物的总量和在大气污染物中的比重都将直线上升，并有可能取代二氧化硫成为大气中的主要污染物。因此，对烟气中的脱硫脱硝成为了当前研究的热点。

[0003] 目前常用的烟气湿法脱硫技术和固定型式的脱硝技术存在成本较高的问题，而且对现有的同时脱硫脱硝技术，由于采用的吸收剂和催化剂、脱硝剂不合理，造成脱硫脱硝成本增高，效率低。

### 发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种新型烟气脱硝脱硫工艺，该工艺使用的脱硝剂和催化剂用量少，大大减少了成本，且脱硫脱硝效率高。

[0005] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0006] 一种新型烟气脱硫脱硝工艺，包括以下步骤：

[0007] (1) 将脱硝剂加入到烟气流中，使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器，以除去烟气中的硫和硝；其中脱硝剂以重量份数计，包括醋酸钙镁盐20-30份，氧化钛5-10份，二氧化锰2-5份，氧化铈0.5-1份，水50-80份，羟丙基甲基纤维素10-15份；钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体，以溴盐为修饰剂；

[0008] (2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离，分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用。

[0009] 作为上述技术方案的优选，步骤(1)中，所述脱硝剂，以重量份数计，包括醋酸钙镁盐28份，氧化钛7份，二氧化锰3份，氧化铈0.5份，水65份，羟丙基甲基纤维素11份。

[0010] 作为上述技术方案的优选，步骤(1)中，所述溴盐为溴化钠或溴化铵。

[0011] 作为上述技术方案的优选，步骤(1)中，所述流化床反应器内去除烟气内的硫和硝是在350-450℃下进行的。

[0012] 作为上述技术方案的优选，步骤(1)中，所述催化剂的制备方法包括以下步骤：

[0013] a) 按摩尔比为(1-2):(1-2):(2-6)称量铁源、锰源和钛源，并将其溶于水，定容后匀速搅拌0.5-1.5h，得到均匀的前驱体溶液；

[0014] b) 将步骤a)制得的前驱体溶液和共沉淀剂均以一定的滴速进行混合沉淀，制得共沉淀初产物，不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11，然后进行老化，得到共沉淀产物；

[0015] c) 将步骤b) 制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离,并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后,得到黑褐色饼状初产物,将其置于烘箱中在 100-110℃下干燥8-16h,得到黑褐色块状物;

[0016] d) 将步骤c) 制得的黑褐色块状物置于气氛炉内煅烧,煅烧气氛为空气,将煅烧后的黑褐色块状物研磨,过40-60目筛,得到催化剂。

[0017] 作为上述技术方案的优选,步骤b) 中,所述共沉淀剂为质量百分含量为25%的氨水沉淀剂。

[0018] 作为上述技术方案的优选,步骤b) 中,所述前驱体溶液和共沉淀剂进行混合沉淀时的滴速分别为100-120滴/min、120-150滴/min。

[0019] 作为上述技术方案的优选,步骤b) 中,所述老化条件为:55-65℃下匀速搅拌老化1-3h。

[0020] 作为上述技术方案的优选,步骤d) 中,所述煅烧的条件为:马弗炉内于400-800℃下煅烧4-6h。

[0021] 作为上述技术方案的优选,步骤a) 中,所述铁源为九水硝酸铁,锰源为质量百分含量为50%的硝酸锰溶液,钛源为硫酸氧钛。

[0022] 本发明具有以下有益效果:

[0023] 本发明在脱硫脱硝工艺中,合理控制脱硝剂的组分和含量,有效提高了脱硝的效率,且在工艺中选择合适的催化剂和吸收剂,其比表面积大,吸附量大,用量少,减少了成本,且该工艺对设备要求低,处理条件温和,适于大规模应用。

#### 具体实施方式:

[0024] 为了更好的理解本发明,下面通过实施例对本发明进一步说明,实施例只用于解释本发明,不会对本发明构成任何的限定。

[0025] 实施例1

[0026] 一种新型烟气脱硫脱硝工艺,包括以下步骤:

[0027] (1) 将脱硝剂加入到烟气流中,使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器,在350℃下除去烟气中的硫和硝;其中脱硝剂以重量份数计,包括醋酸钙镁盐20份,氧化钛5份,二氧化锰2份,氧化铈0.5份,水50份,羟丙基甲基纤维素10份;钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体,以溴盐为修饰剂;

[0028] (2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离,分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用;

[0029] 其中,步骤(1)中,所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0030] a) 按摩尔比为1:2:2称量九水硝酸铁、质量百分含量为50%的硝酸锰溶液和硫酸氧钛,并将其溶于水,定容后匀速搅拌0.5h,得到均匀的前驱体溶液;

[0031] b) 将步骤a) 制得的前驱体溶液和共沉淀剂分别以100滴/min、120滴/min的滴速进行混合沉淀,制得共沉淀初产物,不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11,然后在55℃下匀速搅拌老化1h,得到共沉淀产物;

[0032] c) 将步骤b) 制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离,并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后,得到黑褐色饼状初产物,将其置于烘箱中在 100℃下干燥8h,得到黑褐色块状

物；

[0033] d) 将步骤c) 制得的黑褐色块状物置于马弗炉内于400℃下煅烧4h, 煅烧气氛为空气, 将煅烧后的黑褐色块状物研磨, 过40-60目筛, 得到催化剂。

[0034] 实施例2

[0035] 一种新型烟气脱硫脱硝工艺, 包括以下步骤:

[0036] (1) 将脱硝剂加入到烟气流中, 使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器, 在450℃下除去烟气中的硫和硝; 其中脱硝剂以重量份数计, 包括醋酸钙镁盐30份, 氧化钛10份, 二氧化锰5份, 氧化铈1份, 水80份, 羟丙基甲基纤维素15份; 钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体, 以溴盐为修饰剂;

[0037] (2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离, 分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用;

[0038] 其中, 步骤(1)中, 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0039] a) 按摩尔比为2:1:2称量九水硝酸铁、质量百分含量为50%的硝酸锰溶液和硫酸氧钛, 并将其溶于水, 定容后匀速搅拌1.5h, 得到均匀的前驱体溶液;

[0040] b) 将步骤a) 制得的前驱体溶液和共沉淀剂分别以120滴/min、150滴/min的滴速进行混合沉淀, 制得共沉淀初产物, 不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11, 然后在65℃下匀速搅拌老化3h, 得到共沉淀产物;

[0041] c) 将步骤b) 制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离, 并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后, 得到黑褐色饼状初产物, 将其置于烘箱中在110℃下干燥16h, 得到黑褐色块状物;

[0042] d) 将步骤c) 制得的黑褐色块状物置于马弗炉内于800℃下煅烧6h, 煅烧气氛为空气, 将煅烧后的黑褐色块状物研磨, 过40-60目筛, 得到催化剂。

[0043] 实施例3

[0044] 一种新型烟气脱硫脱硝工艺, 包括以下步骤:

[0045] (1) 将脱硝剂加入到烟气流中, 使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器, 在400℃下除去烟气中的硫和硝; 其中脱硝剂以重量份数计, 包括醋酸钙镁盐28份, 氧化钛7份, 二氧化锰3份, 氧化铈0.5份, 水65份, 羟丙基甲基纤维素11份; 钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体, 以溴盐为修饰剂;

[0046] (2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离, 分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用;

[0047] 其中, 步骤(1)中, 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0048] a) 按摩尔比为1:1:3称量九水硝酸铁、质量百分含量为50%的硝酸锰溶液和硫酸氧钛, 并将其溶于水, 定容后匀速搅拌0.8h, 得到均匀的前驱体溶液;

[0049] b) 将步骤a) 制得的前驱体溶液和共沉淀剂分别以105滴/min、130滴/min的滴速进行混合沉淀, 制得共沉淀初产物, 不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11, 然后在60℃下匀速搅拌老化1.5h, 得到共沉淀产物;

[0050] c) 将步骤b) 制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离, 并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后, 得到黑褐色饼状初产物, 将其置于烘箱中在15℃下干燥14h, 得到黑褐色块状物;

[0051] d) 将步骤c) 制得的黑褐色块状物置于马弗炉内于500℃下煅烧4.5h, 煅烧气氛为空气, 将煅烧后的黑褐色块状物研磨, 过40-60目筛, 得到催化剂。

[0052] 实施例4

[0053] 一种新型烟气脱硫脱硝工艺, 包括以下步骤:

[0054] (1) 将脱硝剂加入到烟气流中, 使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器, 在380℃下除去烟气中的硫和硝; 其中脱硝剂以重量份数计, 包括醋酸钙镁盐22份, 氧化钛6份, 二氧化锰3份, 氧化铈0.6份, 水60份, 羟丙基甲基纤维素11份; 钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体, 以溴盐为修饰剂;

[0055] (2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离, 分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用;

[0056] 其中, 步骤(1)中, 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0057] a) 按摩尔比为1:2:4称量九水硝酸铁、质量百分含量为50%的硝酸锰溶液和硫酸氧钛, 并将其溶于水, 定容后匀速搅拌1.1h, 得到均匀的前驱体溶液;

[0058] b) 将步骤a) 制得的前驱体溶液和共沉淀剂分别以110滴/min、140滴/min的滴速进行混合沉淀, 制得共沉淀初产物, 不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11, 然后在60℃下匀速搅拌老化2h, 得到共沉淀产物;

[0059] c) 将步骤b) 制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离, 并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后, 得到黑褐色饼状初产物, 将其置于烘箱中在110℃下干燥12h, 得到黑褐色块状物;

[0060] d) 将步骤c) 制得的黑褐色块状物置于马弗炉内于600℃下煅烧5h, 煅烧气氛为空气, 将煅烧后的黑褐色块状物研磨, 过40-60目筛, 得到催化剂。

[0061] 实施例5

[0062] 一种新型烟气脱硫脱硝工艺, 包括以下步骤:

[0063] (1) 将脱硝剂加入到烟气流中, 使脱硝剂和烟气流通过具有催化剂和钙基吸收剂的流化床反应器, 以除去烟气中的硫和硝; 其中脱硝剂以重量份数计, 包括醋酸钙镁盐26份, 氧化钛7份, 二氧化锰3份, 氧化铈0.8份, 水75份, 羟丙基甲基纤维素13份; 钙基吸收剂是以SDS为模板剂制备的多孔碳酸钙为基体, 以溴盐为修饰剂;

[0064] (2) 将流化床反应器内脱除了硫和硝的烟气进行气固分离, 分离的固体物质一部分返回到流化床反应器内重新利用;

[0065] 其中, 步骤(1)中, 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0066] a) 按摩尔比为2:1:5称量九水硝酸铁、质量百分含量为50%的硝酸锰溶液和硫酸氧钛, 并将其溶于水, 定容后匀速搅拌1.3h, 得到均匀的前驱体溶液;

[0067] b) 将步骤a) 制得的前驱体溶液和共沉淀剂分别以115滴/min、140滴/min的滴速进行混合沉淀, 制得共沉淀初产物, 不断搅拌共沉淀初产物至pH为9-11, 然后在65℃下匀速搅拌老化2.5h, 得到共沉淀产物;

[0068] c) 将步骤b) 制得的共沉淀产物进行抽滤从而固液分离, 并用蒸馏水水洗固体至洗液为中性后, 得到黑褐色饼状初产物, 将其置于烘箱中在110℃下干燥10h, 得到黑褐色块状物;

[0069] d) 将步骤c) 制得的黑褐色块状物置于马弗炉内于700℃下煅烧5.5h, 煅烧气氛为

空气,将煅烧后的黑褐色块状物研磨,过40-60目筛,得到催化剂。