

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年5月4日 (04.05.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/071515 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 53/86 (2006.01) *B01D 53/60* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/102700
- (22) 国际申请日: 2016年10月20日 (20.10.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510726030.5 2015年10月29日 (29.10.2015) CN
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。 北京热华能源科技有限公司 (BEIJING NOWVA ENERGY TECHNOLOGY CO. LTD) [CN/CN]; 中国北京市海淀区双清路甲 79 号启迪之星三层, Beijing 100083 (CN)。
- (72) 发明人: 李清海 (LI, Qinghai); 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。 张衍国 (ZHANG, Yanguo); 中国北京市

100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。 康建斌 (KANG, Jianbin); 中国北京市海淀区双清路甲 79 号启迪之星三层, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: 北京鸿元知识产权代理有限公司 (BEIJING GRANDER IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区光华路 7 号汉威大厦东区 18A6 室, Beijing 100004 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: DEVICE AND METHOD ENABLING INDUSTRIAL COAL-FIRED BOILER TO CONCURRENTLY ABSORB NO_x AND SO₂

(54) 发明名称: 一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO₂ 的设备与方法

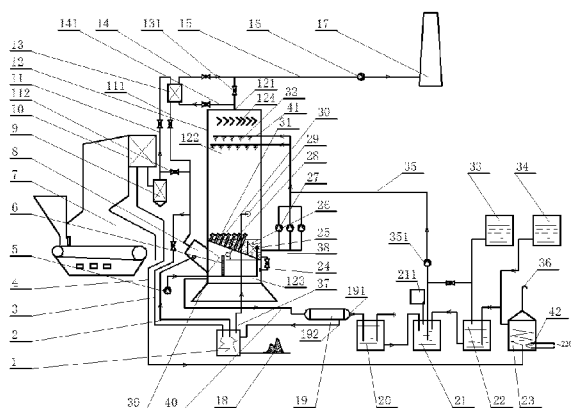


图 1

(57) Abstract: Provided are a device and method enabling an industrial coal-fired boiler to concurrently absorb NO_x and SO₂. The device comprises: a duster (9) disposed behind an industrial boiler (7); an air heater (10); an absorption tower (12); a gas-gas heat exchanger (GGH) (13); an induced draft fan (16); and a chimney (17). An interior of the absorption tower (12) is divided into a spraying region (122), a reacted liquid collection region (31), an oxidation region (38), and a concentration and crystallization region (123). The method comprises: an absorbent preparation process; an absorbent absorption process; an absorbent regeneration process; and a byproduct recovering process. Complexing is performed on NH₃ generated from decomposition of ammonium carbonate and a Co²⁺ ion to form Co(NH₃)₆²⁺ serving as an absorbent to absorb NO_x and SO₂ in flue gas. Drying is used to crystallize and recover salts, such as NH₄NO₂, NH₄NO₃, NH₄HSO₃, (NH₄)₂SO₃ and (NH₄)₂SO₄, generated after the absorption process. Co(NH₃)₆³⁺ generated from oxidation during the absorption process is separated by using a membrane and then undergoes an electrolytic process to be reduced to Co²⁺ for reuse.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/071515 A1



(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备和方法。设备包括在工业锅炉 (7) 后面布置的除尘器 (9)、空气加热器 (10)、吸收塔 (12)、GGH 换热器 (13)、引风机 (16) 和烟囱 (17)。吸收塔 (12) 内部分为喷淋区 (122)、回流收集区 (31)、氧化区 (38) 和浓缩结晶区 (123)。方法包括吸收剂制备过程、吸收剂吸收过程、吸收剂再生过程和副产品回收过程。采用碳铵分解产生的 NH_3 与二价 Co^{2+} 离子络合形成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 作为吸收剂吸收烟气中的 NO_x 和 SO_2 , 吸收后生成的 NH_4NO_2 、 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等盐类用干燥法结晶回收, 吸收过程被氧化生成的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 采用膜式分离, 然后电解还原成 Co^{2+} 重复利用。

一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO₂ 的设备与方法

技术领域

本发明涉及一种脱除烟气中 NO_x 和 SO₂ 的装置和方法，尤其涉及一种以 NH₃ 为脱除剂并以钴盐作为催化剂脱除燃煤工业锅炉烟气中 NO_x 和 SO₂ 并回收 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的装置和方法，特别适合于对 SO₂ 和 NO_x 脱除效率高并要求对资源进行回收的工业锅炉领域。

背景技术

我国是以煤炭为主要能源的国家，煤炭占我国一次能源消耗的 70% 以上。由于我国的石油、天然气储量不足，这种现状在未来的 10~20 年内仍不可能得到根本性的转变。煤炭燃烧会产生 SO₂ 和 NO_x 等污染物，SO₂ 和 NO_x 是酸雨和雾霾的主要原因之一，酸雨损害生态环境、破坏森林、湖泊、建筑结构等，雾霾影响空气质量的同时，降低能见度，严重时影响交通。空气污染直接影响我们的健康和环境，根据世界卫生组织最近的研究结果，我国每年约有 120 万人因空气污染而死亡。

根据《工业锅炉行业年鉴》，截至 2012 年，我国有各种容量的在役锅炉 62.3 万台，其中燃煤工业锅炉约 46 万台，占总量的 85% 左右，是仅次于火力发电的第二大煤炭消费大户和第二大燃煤型污染源。随着环保要求的日益提高，采用一项技术和设备单独脱除一种污染物的传统做法因其经济性和适应性差已难以适应形势，尤其对我国数量众多的中、小型燃煤设备来说，这个问题尤为突出。针对工业锅炉，2014 年我国最新版《锅炉大气污染物排放标准》（GB13271-2014）要求新建燃煤锅炉 SO₂ 和 NO_x 排放限值均为 300 mg/Nm³，而 2001 年相应标准中 SO₂ 仅为 900mg/Nm³、NO_x 则无限制，排放标准急剧提高，可见工业锅炉终将面临越来越大的环保和政策压力。

目前，工业锅炉 SO₂ 和 NO_x 污染排放控制主要是采用两套独立设备分别脱硫和脱硝。其中，烟气脱硝以选择性催化还原技术（SCR）最为广泛，SCR 最大的问题是催化剂昂贵，另外煤燃烧后废气中有大量的粉尘、重金属和 SO₂ 等酸性气体，这些共存污染物将会引起催化剂中毒失效，根据运行工况的不同，一般 2~3 年必须更换催化剂。过高的运行成本不适合我国的实际国情，也不利于其在工业锅炉上大量推广。国、内外研发的替代技术主要是同时脱硫脱硝技术，即利用一套设备同时吸收或吸附烟气中的 SO₂ 和 NO_x，这样可以避免 SCR 技术所带来的经济 and 次生环境问题。根据吸收或吸附剂的不同，同时脱硫脱硝有多种衍生技术，例如，活性炭吸附、离子液体吸收、先氧化后吸收和直接吸收等技术。由于同时脱除技术可以大大降低成本，因而是一项很有市场需求的污染控制技术。

氨法同时吸收技术涉及到吸收剂的制备、再生、资源回收等关键工艺，同时也涉及到其中的具体设备和工艺流程的设计。

对于同时吸收技术,由于需要把 NO 氧化成 NO₂,把 SO₂ 氧化成 SO₃,因而需要采用氧化剂,这些氧化剂包括氯酸、高锰酸钾、双氧水、臭氧等,由于氧化剂的成本较高因而推广存在问题。

华东理工大学龙湘犁团队以钴 (Co) 的氨 (NH₃) 络合物为吸收剂,开发了相应的同时吸收 SO₂ 和 NO_x 的技术。例如,中国专利 CN 1311052A 公开了一种同时脱除烟气中 SO₂ 和 NO_x 的方法,利用烟气中的 O₂ 作为氧化剂,钴的络合物作为催化剂,碘的负离子 (I⁻) 作为助催化剂,对 NO 进行液化催化氧化和吸收,但其使用的是常规反应器,反应器的直径仅为 2cm,并且在再生过程中需要用紫外光照射碘的负离子(I⁻)将失去吸收能力的 Co(NH₃)₆³⁺ 还原为 Co(NH₃)₆²⁺。为了进一步提高钴络合物脱除 NO 的能力,中国专利 CN 101352648A 公开了一种同时脱除废气中 NO_x 和 SO₂ 的方法,将可溶性钴盐溶解在乙二胺 (H₂NCH₂CH₂NH₂) (en) 水溶液中,形成乙二胺合钴离子 Co(en)₃²⁺, Co(en)₃²⁺ 可以络合 NO 和 SO₂, 反应过程中会生成三价的 Co(en)₃³⁺ 而失去吸收能力,三价的 Co(en)₃³⁺ 在活性炭的催化作用下可与 H₂O 发生反应从而将三价 Co³⁺ 还原为二价钴 Co²⁺, 从而循环利用。

鉴于钴盐的成本较高,中国专利 CN 101711943A 公布了一种低温液相催化还原治理 NO、SO₂ 污染废气的方法,在 Fe-EDTA 溶液中,利用活性炭作为催化剂,利用尿素作为还原剂实现 NO 的催化还原。

为了提高络合物脱除 SO₂ 和 NO_x 的效率,简化工艺流程。中国专利 CN 102728204A 公布了一种同时治理废气中 NO 和 SO₂ 的吸收塔,在塔的吸收层采用填料或者筛板,虽然传质效率较高,但填料容易被烟气中的灰尘堵塞。为了克服工业锅炉烟气中灰尘含量高对脱硫脱硝的影响,中国专利 CN 201410289401 公开了一种联合脱硫脱硝带伞帽的气柱塔,适用于工业锅炉负荷频繁变化的运行条件,具有不易结垢堵塞、塔内气液传质速率快、结构紧凑等优点,但在该塔内没有脱硫脱硝剂的再生系统。中国专利 CN101530729A 公开了一种同时治理废气中 NO 和 SO₂ 的多功能吸收塔,在塔内设置了吸收液再生层,在再生层内填充催化剂,虽然可以对吸收剂进行再生,但不能有效的回收生成的 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄。

在传统的氨法脱硫中设备中,一般集成有吸收、氧化、浓缩、结晶等工段。中国专利 CN102850092A 公布了一种氨法烟气脱硫生产硫酸铵化肥的工艺及装置,在工艺中包括反应塔、蒸发结晶器、离心机、干燥机和包装机等,利用烟气的热量对吸收浆液进行蒸发浓缩结晶,可以生产硫酸铵颗粒,但这种系统不适合于需要吸收剂再生的脱硫和脱硝系统。

中国专利 CN103505999A 公布了一种湿法脱硫脱硝的系统和方法,氨逃逸率低,副产物可资源化,但同时需要一个脱硫塔和一个脱硝塔。

用钴盐同时直接吸收 SO₂ 和 NO_x 具有设备简单,占地面积小和初投资及运行成本低等优势。该技术在理论上可以对 SO₂ 和 NO_x 同时高效吸收,并可将脱硫副产物作为肥料加以利用。但是吸收药剂的选择、制备、再生和液态产物的处理以及吸收塔的设计、工艺流程的组合等

方面还需要进一步研究，一些工艺问题也还需要优化。当前，该技术面临的主要障碍是工业设计的改进、吸收剂消耗量的降低、吸收剂再生以及反应后水中吸收剂的回收和处理。

发明内容

针对现有技术中，络合物同时脱硫脱硝系统中副产物资源回收困难、络合物吸收剂再生率低、吸收和再生复杂等不足和缺陷，本发明提出一种以 NH_3 为脱除剂并以钴盐作为催化剂脱除燃煤工业锅炉烟气中 NO_x 和 SO_2 ，同时回收 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的装置及方法，可以作为工业锅炉脱硫脱硝解决方案。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备，它包括在工业锅炉后面布置的除尘器、空气加热器、吸收塔、GGH 换热器、引风机和烟囱，其特征在于：所述的空气加热器后面通过第二烟管热段连接 GGH 换热器，GGH 换热器通过第二烟管冷段与旋风段入口相连，第二烟管热段和第二烟管冷段之间通过 GGH 换热器热烟气旁通阀相连；第一烟管热段的入口布置在 GGH 换热器和旋风段入口之间的管道上，干燥结晶器通过第一烟管热段与 GGH 换热器的出口相连；在吸收塔的下部设置池底格栅和结晶液出口，结晶液出口通过结晶液管线与膜式过滤器相连，膜式过滤器通过膜式过滤器铵盐出口与干燥结晶器相连，膜式过滤器通过膜式过滤器钴盐出口与电解还原池相连；吸收液混合池通过管线分别与电解还原池、氨水混合池、钴盐补充装置、计量泵相连，计量泵的出口与循环泵的出口通过吸收液泵出管相连；氨水混合池分别与碳铵分解罐和工艺水池相连；原氨水罐与氨水混合池、碳铵分解罐相连；干燥结晶器通过管线与硫铵和硝铵存存放场相连；吸收塔的烟气出口通过第三烟管冷段、GGH 换热器、第三烟管热段、烟道以及引风机与烟囱相连；碳铵分解罐内布置有辅助电加热器，且碳铵分解罐通过热风管与空气加热器相连。

本发明的技术特征还在于：吸收塔内部分为喷淋区、回流收集区、氧化区和浓缩结晶区；在喷淋区内的喷淋格栅上布置螺旋喷嘴；在喷淋格栅上方布置除雾器；在回流收集区的底部布置池底格栅，在池底格栅上布置烟帽，池底格栅将回流收集区与浓缩结晶区隔开；循环泵出口与喷淋格栅相连，氧化区与循环泵入口相连；氧化区通过浓缩液排放管道与浓缩结晶区相连；在浓缩结晶区布置有液位计；在喷淋区的下面布置有废气再入口；在氧化区布置有氧化风入口，氧化风入口与氧化风机相连；在浓缩结晶区前面布置有旋风段入口。

本发明的技术特征还在于：喷淋格栅上的螺旋喷嘴的顶部设置有 O 型圈，旋风段入口内布置有旋流器，烟帽上部设置有烟帽盖，氧化区内布置有浓缩堰。池底格栅与水平面的夹角 α 为 $5^\circ \sim 20^\circ$ ，池底格栅上烟帽的开孔率为 20%~50%。

本发明提供的一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的方法，其特征在于所述方法包括如下步骤：

1) 吸收剂制备过程：在碳铵分解罐内碳铵作为原料被来自空气加热器内的热空气和辅助

电加热器加热产生 NH_3 ； NH_3 进入氨水混合池与来自工艺水池的工艺水混合形成质量浓度 10-20 wt% 的浓氨水，利用来自原氨水罐内的氨水调整氨水混合池内的氨水浓度；来自膜式过滤器钴盐出口和来自钴盐补充装置的二价钴离子 Co^{2+} 与来自氨水混合池内的氨水在吸收液混合池内混合，形成 pH 值为 4~11 的水合 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 吸收液；

2) NO_x 和 SO_2 吸收过程：工业锅炉排出的烟气进入 GGH 换热器，烟气温度降低到 70°C 以下后通过旋风段入口进入吸收塔的浓缩结晶区；在浓缩结晶区内烟气把来自于浓缩液排放管道的液体加热蒸发结晶；进入浓缩结晶区的烟气通过布置在池底格栅上的烟帽穿过回流收集区进入到喷淋区；循环泵从浓缩堰的下方氧化区抽取吸收液打入到喷淋格栅，从布置在喷淋格栅上的螺旋喷嘴喷入到喷淋区，喷淋的气液比在 $10\sim 50\text{L}/\text{Nm}^3$ ；在喷淋区内，吸收液内的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 NH_3 与烟气中的 O_2 、 SO_2 和 NO_x 发生反应而吸收气态污染物，并生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NH_4NO_2 和 NH_4HSO_3 溶于吸收液中，经回流收集区越过浓缩堰自流到氧化区， NH_4NO_2 和 NH_4HSO_3 被氧化风机送入的空气氧化；脱除气态污染物后的烟气流经除雾器除去水滴后进入到 GGH 换热器升温，然后经引风机排入到烟囱；

3) 吸收剂再生过程：在 NO_x 、 SO_2 吸收过程中生成的含有 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NH_4NO_2 、 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 离子的溶液从旋风段入口下方的管道流入到膜式过滤器，在膜式过滤器内大分子的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 被截留后送入到电解还原池，在电解还原池内 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 还原为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 进入到吸收液混合池内混合形成吸收液；

4) 副产品回收过程：来自膜式过滤器的富含铵盐的溶液进入到干燥结晶器内，被来第一烟管热段的烟气加热蒸发结晶，温度降低后的烟气经第一烟管冷段送入到旋风段入口。

本发明所述方法中，膜式过滤器内膜的内外工作压差为 0.1~1.0MPa。

本发明与现有技术相比，具有以下优点及突出性效果：① 用一套设施可以同时吸收烟气中的 SO_2 和 NO_x ，脱硫脱硝效率高。② 脱硫脱硝后生成的硝铵和硫铵可以作为生产化肥的原料，不但可以降低污染物排放，而且可以回收资源。③ 采用独特的吸收剂再生以及资源回收系统，运行操作方便，成本低。本发明由于工业锅炉的烟气的治理。

附图说明

图 1 为本发明的系统示意图。

图 2 为本发明的螺旋喷嘴示意图。

图 3 为本发明的旋风段入口示意图。

图 4 为本发明的烟帽示意图。

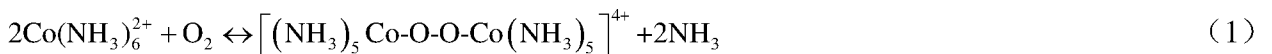
图中：1—干燥结晶器；2—第一烟管冷段；3—第一烟管热段；4—热风管；5—氧化风机；6—液位计；7—工业锅炉；8—旋风段入口；81—旋流器；9—除尘器；10—空气加热器；11—第二烟管热段；111—第二烟管冷段；112—GGH 换热器热烟气旁通阀；12—吸收塔；121

一烟气出口；122—喷淋区；123—浓缩结晶区；124—除雾器；13—GGH 换热器；131—GGH 换热冷烟气旁通阀；14—第三烟管热段；141—第三烟管冷段；15—烟道；16—引风机；17—烟囱；18—硫酸铵和硝酸铵存放场；19—膜式过滤器；191—膜式过滤器钴盐出口；192—膜式过滤器铵盐出口；20—电解还原池；21—吸收液混合池；211—钴盐补充装置；22—氨水混合池；23—碳铵分解罐；24—浓缩液排放管道；25—氧化风入口；26—浓缩堰；27—循环泵；28—池底格栅；29—废气再入口；30—烟帽；301—烟帽盖；31—回流收集区；32—螺旋喷嘴；321—O 型圈；33—工艺水池；34—原氨水罐；35—吸收液泵出管；351—计量泵；36—散气管；37—逸气管；38—氧化区；39—结晶液出口；40—结晶液管线；41—喷淋格栅；42—辅助电加热器。

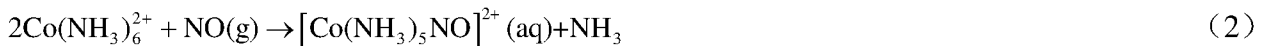
具体实施方式

本发明的实施方式原理是这样的：

将 NH_3 添加到钴盐（例如硝酸钴、氯化钴、醋酸钴等）的水溶液中可以形成钴的络合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 可以与工业锅炉烟气中残余的 O_2 通过反应（1）生成类似 H_2O_2 的具有氧化作用的桥式络合物： $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$

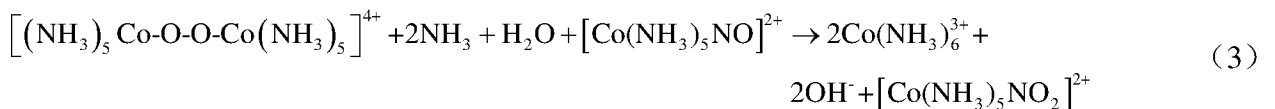


同时， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 能络合 NO ，将 NO 由气相转化为液相，反应如式（2）所示：



在液相中，络合的 NO 能被桥式化合物 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 氧化为络合的 NO_2 （以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ 形式）， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ 溶解在氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中形成 NH_4NO_2 和 NH_4NO_3 。

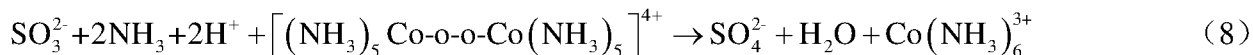
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 同时氧化和吸收 NO 的总反应如式（3）所示：



氨水溶液是碱性，可以吸收烟气中的 SO_2 ，反应如式（5）、式（6）和式（7）所示：



同时, 亚硫酸铵可以被 $[(\text{NH}_3)_5 \text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 氧化, 如式 (8) 所示:



氧化生成的 SO_4^{2-} 可进一步与氨反应生成 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 。

另外, 脱硫反应生成的 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3$ 还可以和 NO 、 NO_2 反应生成 N_2 , 从而实现脱除 NO_x 的目标, 反应如下:



在反应 (4) 中生成的 $\text{NH}_4 \text{NO}_2$ 以及反应 (5) 中生成的 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3$ 不稳定, 可以与 O_2 进一步发生氧化反应生成 $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, 反应分别如下:



反应后的硝酸氨 $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ 和硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 可以作为制造肥料的原材料。由于在反应 (3) 中, 二价的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 会被氧化为三价的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 失去进一步吸收 NO 的能力, 为了保持钴氨溶液吸收 NO 的能力, 须将 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 回收后再生为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, 这一再生反应和工艺方法是本发明钴盐同时脱硫脱硝技术的关键。

基于上述原理, 下面结合附图对本发明的具体实施方式及工作过程作进一步的说明。

图 1 为本发明的系统示意图, 图 2 为本发明的螺旋喷嘴示意图, 图 3 为本发明的旋风段入口示意图, 图 4 为本发明的烟帽示意图。

一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备, 它包括在工业锅炉 7 后面布置的除尘器 9、空气加热器 10、吸收塔 12、GGH 换热器 13、引风机 16 和烟囱 17。所述的空气加热器 10 后面通过第二烟管热段 11 连接 GGH 换热器 13, GGH 换热器 13 通过第二烟管冷段 111 与旋风段入口 8 相连, 第二烟管热段 11 和第二烟管冷段 111 之间通过 GGH 换热器热烟气旁通阀 112 相连; 第一烟管热段 3 的入口布置在 GGH 换热器 13 和旋风段入口 8 之间的管道上, 干燥结晶器 1 通过第一烟管热段 3 与 GGH 换热器 13 的出口相连; 在吸收塔 12 的下部设置池底格栅 28 和结晶液出口 39, 结晶液出口 39 通过结晶液管线 40 与膜式过滤器 19 相连, 膜式过滤器 19 通过膜式过滤器铵盐出口 192 与干燥结晶器 1 相连, 膜式过滤器 19 通过膜式过滤器钴盐出口 191 与电解还原池 20 相连; 吸收液混合池 21 通过管线分别与电解还原池 20、氨水混合池 22、钴盐补充装置 211、计量泵 351 相连, 计量泵的出口与循环泵 27 的出口通过吸收液泵出管 35 相连; 氨水混合池 22 分别与碳铵分解罐 23 和工艺水池 33 相连; 原

氨水罐 34 与氨水混合池 22、碳铵分解罐 23 相连；干燥结晶器 1 通过管线与硫铵和硝铵存放场 18 相连；吸收塔 12 的烟气出口 121 通过第三烟管冷段 141、GGH 换热器 13、第三烟管热段 14、烟道 15 以及引风机 16 与烟囱 17 相连；碳铵分解罐 23 内布置有辅助电加热器 42，且碳铵分解罐 23 通过热风管 4 与空气加热器 10 相连。

吸收塔 12 内部分为喷淋区 122、回流收集区 31、氧化区 38 和浓缩结晶区 123；在喷淋区 122 内的喷淋格栅 41 上布置螺旋喷嘴 32；在喷淋格栅 41 上方布置除雾器 124；在回流收集区的底部布置池底格栅 28，在池底格栅 28 上布置烟帽 30，池底格栅 28 将回流收集区 31 与浓缩结晶区 123 隔开；循环泵 27 出口与喷淋格栅 41 相连，氧化区 38 与循环泵 27 入口相连；氧化区 38 通过浓缩液排放管道 24 与浓缩结晶区 123 相连；在浓缩结晶区 123 布置有液位计 6；在喷淋区 122 的下面布置有废气再入口 29；在氧化区 38 布置有氧化风入口 25，氧化风入口 25 与氧化风机 5 相连；在浓缩结晶区 123 前面布置有旋风段入口 8。

喷淋格栅 41 上的螺旋喷嘴 32 的顶部设置有 O 型圈 321，旋风段入口 8 内布置有旋流器 81，烟帽 30 上部设置有烟帽盖 301，氧化区 38 内布置有浓缩堰 26。池底格栅 28 与水平面的夹角 α 为 10° ，池底格栅上烟帽 30 的开孔率为 30%。

一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的方法，该方法包括吸收剂制备过程、吸收过程、吸收剂再生过程和副产品回收过程。工业锅炉排放的烟气首先经过除尘设备进行除尘，然后通过脱硫脱硝设施，经过脱硫脱硝反应后产生的铵盐可以作为肥料原料，经过处理后废水及固体废弃物与烟气一起达标排放，其具体包括如下步骤：

1) 吸收剂制备过程：在碳铵分解罐 23 内碳铵作为原料被来自空气加热器 10 内的热空气和辅助电加热器 42 加热产生 NH_3 ； NH_3 进入氨水混合池 22 与来自工艺水池 33 的工艺水混合形成质量浓度 10-20 wt% 的浓氨水，利用来自原氨水罐 34 内的氨水调整氨水混合池 22 内的氨水浓度；来自膜式过滤器钴盐出口 191 和来自钴盐补充装置 221 的二价钴离子 Co^{2+} 与来自氨水混合池 22 内的氨水在吸收液混合池 21 内混合，形成 pH 值为 4~11 的水合 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 吸收液；

2) NO_x 和 SO_2 吸收过程：工业锅炉 7 排出的烟气进入 GGH 换热器 13，烟气温度降低到 70°C 以下后通过旋风段入口 8 进入吸收塔 12 的浓缩结晶区 123；在浓缩结晶区 123 内烟气把来自于浓缩液排放管道 24 的液体加热蒸发结晶；进入浓缩结晶区 123 的烟气通过布置在池底格栅 28 上的烟帽 30 穿过回流收集区 31 进入到喷淋区 122；循环泵 27 从浓缩堰 26 的下方氧化区 38 抽取吸收液打入到喷淋格栅 41，从布置在喷淋格栅 41 上的螺旋喷嘴 32 喷入到喷淋区 122，喷淋的气液比在 $10\sim 50\text{L}/\text{Nm}^3$ ；在喷淋区内，吸收液内的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NH_3 与烟气中的 O_2 、 SO_2 、 NO_x 发生反应而吸收气态污染物，并生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NH_4NO_2 、 NH_4HSO_3 溶于吸收液中，经回流收集区 31 越过浓缩堰 26 自流到氧化区 38， NH_4NO_2 、 NH_4HSO_3 被氧化风机 5 送入的空气氧化；脱除气态污染物后的烟气流经除雾器 124 除去水滴

后进入到 GGH 换热器 13 升温，然后经引风机 16 排入到烟囱 17；

3) 吸收剂再生过程：在 NO_x 、 SO_2 吸收过程中生成的含有 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NH_4NO_2 、 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 离子的溶液从旋风段入口 8 下方的管道流入到膜式过滤器 19，膜式过滤器内膜的内外工作压差为 0.1~1.0MPa；在膜式过滤器 19 内大分子的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 被截留后送入到电解还原池 20，在电解还原池 20 内 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 还原为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 进入到吸收液混合池 21 内混合形成吸收液；

4) 副产品回收过程：来自膜式过滤器 19 的富含铵盐的溶液进入到干燥结晶器 1 内，被来第一烟管热段 3 的烟气加热蒸发结晶，温度降低后的烟气经第一烟管冷段 2 送入到旋风段入口(8)。在干燥结晶器 1 内可回收 NH_4NO_2 、 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等资源。

干燥结晶器 1 出来的废气中含有 NH_3 等，从逸气口 37 排出进入吸收塔 12 上的废气再入口 29 后送回到吸收塔 12 内，一方面可以继续吸收烟气中的 SO 和 NO_x ，另一方面也可降低回收环节本身的排放。布置在碳铵分解罐 23 上的散气管 36 可以在事故时排放 NH_3 和空气的混合物。在浓缩洁净区 123 的液位计 6 可以用来观察液位，当液位较低时，可打开浓缩液排放管道 24 上的阀门从氧化区 38 放入液体。

在第二烟管热段 11、第二烟管冷段 111、第一烟管热段 3、第三烟管热段 14、第三烟管冷段 141 等管道上布置有一些阀门，这些阀门可以调节旁路流量，从而起到调节温度作用。例如，通过调节 GGH 换热器热烟气旁通阀 112 可以改变进入 GGH 换热 13 的热烟气流量，从而调整通过旋风段入口 8 进入到吸收塔 12 内的烟气温度，避免因烟气过高，而导致吸收 NO_x 的效率降低。GGH 换热冷烟气旁通阀 131 可以调节进入烟囱 17 的烟气温度，避免因烟气温度低于露点温度而出现的“白羽”现象。

布置在吸收塔 12 前的除尘器 9 可以去除烟气中的灰尘，避免灰尘与吸收剂接触和吸附吸收剂，从而影响吸收剂的利用率。

吸收塔 8 内的螺旋喷嘴 32 顶部布置有 O 型圈 321，O 型圈可以促进吸收剂的雾化，提高吸收剂与烟气的混合效率，促进吸收。O 型圈的大小以及与螺旋喷嘴顶端的距离与液体流量、流速、压力、需要的雾化粒度等有关。吸收塔内烟帽 30 上部的烟帽盖 301 可以调节进入吸收塔内烟气的流动均匀度，避免出现烟气流动死角。

原氨水罐 34 内存放的是高浓度氨水（浓度可达 28 wt%），该罐内的氨水一方面可以调节氨水混合池内的氨水浓度，另外可以与碳铵分解罐内产生的 NH_3 互为备用和补充，提高系统的安全性和可靠性。循环泵 27 也设置多台，可互为备用。

碳铵分解罐 23 内辅助电加热器 42 的工作电压为 220V。

理论上，本方法需要消耗的脱硫脱硝剂为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，其中的钴盐仅仅起反应载体或者催化剂的作用。但事实上，在钴盐回收过程中，钴盐有损失，因而需要通过钴盐补充装置 211

补充氯化钴、硝酸钴或者醋酸钴等钴盐到吸收液混合池 21 中，然后通过计量泵 351、吸收液泵出管 35 送入循环泵 27 的出口管线上。

权利要求书

1. 一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备，它包括布置在工业锅炉（7）后面的除尘器（9）、空气加热器（10）、吸收塔（12）、GGH 换热器（13）、引风机（16）和烟囱（17），其特征在于：所述的空气加热器（10）通过第二烟管热段（11）连接 GGH 换热器（13），GGH 换热器（13）通过第二烟管冷段（111）与旋风段入口（8）相连，第二烟管热段（11）和第二烟管冷段（111）之间通过 GGH 换热器热烟气旁通阀（112）相连；第一烟管热段（3）的热烟气入口布置在 GGH 换热器（13）和旋风段入口（8）之间的管道上，干燥结晶器（1）通过第一烟管热段（3）与 GGH 换热器（13）的出口相连；在吸收塔（12）的下部设置池底格栅（28）和结晶液出口（39），结晶液出口（39）通过结晶液管线（40）与膜式过滤器（19）相连，膜式过滤器（19）通过膜式过滤器铵盐出口（192）与干燥结晶器（1）相连，膜式过滤器（19）通过膜式过滤器钴盐出口（191）与电解还原池（20）相连；吸收液混合池（21）通过管线分别与电解还原池（20）、氨水混合池（22）、钴盐补充装置（211）、计量泵（351）相连，计量泵（351）的出口与循环泵（27）的出口通过吸收液泵出管（35）相连；氨水混合池（22）分别与碳铵分解罐（23）和工艺水池（33）相连；原氨水罐（34）与氨水混合池（22）、碳铵分解罐（23）相连；干燥结晶器（1）通过管线与硫铵和硝铵存存放场（18）相连；吸收塔（12）的烟气出口（121）通过第三烟管冷段（141）、GGH 换热器（13）、第三烟管热段（14）、烟道（15）以及引风机（16）与烟囱（17）相连；碳铵分解罐（23）内布置有辅助电加热器（42），且碳铵分解罐（23）通过热风管（4）与空气加热器（10）相连。

2. 按照权利要求 1 所述的一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备，其特征在于：吸收塔（12）内部分为喷淋区（122）、回流收集区（31）、氧化区（38）和浓缩结晶区（123）；在喷淋区（122）内的喷淋格栅（41）上布置螺旋喷嘴（32）；在喷淋格栅（41）上方布置除雾器（124）；在回流收集区的底部布置池底格栅（28），在池底格栅（28）上布置烟帽（30），池底格栅（28）将回流收集区（31）与浓缩结晶区（123）隔开；循环泵（27）出口与喷淋格栅（41）相连，氧化区（38）与循环泵（27）入口相连；氧化区（38）通过浓缩液排放管道（24）与浓缩结晶区（123）相连；在浓缩结晶区（123）布置有液位计（6）；在喷淋区（122）的下面布置有废气再入口（29）；在氧化区（38）布置有氧化风入口（25），氧化风入口（25）与氧化风机（5）相连；在浓缩结晶区（123）前面布置有旋风段入口（8）。

3. 按照权利要求 2 所述的一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备，其特征在于：螺旋喷嘴（32）的顶部设置有 O 型圈（321）；旋风段入口（8）内布置有旋流器（81）；烟帽（30）上部设置有烟帽盖（301）；氧化区（38）内布置有浓缩堰（26）。

4. 按照权利要求 1、2 或 3 所述的一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的设备，其特征在于：池底格栅（28）与水平面的夹角 α 为 $5^\circ \sim 20^\circ$ ，池底格栅上烟帽（30）的开孔率为 20%~50%。

5. 采用如权利要求 1 或 2 所述设备的一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 及 SO_2 的方法，其特征在于所述方法包括如下步骤：

1) 吸收剂制备过程：在碳铵分解罐（23）内碳铵作为原料被来自空气加热器（10）内的热空气和辅助电加热器（42）加热产生 NH_3 ； NH_3 进入氨水混合池（22）与来自工艺水池（33）的工艺水混合形成质量浓度 10-20 wt% 的浓氨水，利用来自原氨水罐（34）内的氨水调整氨水混合池（22）内的氨水浓度；来自膜式过滤器钴盐出口（191）和来自钴盐补充装置（221）的二价钴离子 Co^{2+} 与来自氨水混合池（22）内的氨水在吸收液混合池（21）内混合，形成 pH 值为 4~11 的水合 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 吸收液；

2) NO_x 和 SO_2 吸收过程：工业锅炉（7）排出的烟气进入 GGH 换热器（13），烟气温度降低到 70°C 以下后通过旋风段入口（8）进入吸收塔（12）的浓缩结晶区（123）；在浓缩结晶区（123）内烟气把来自于浓缩液排放管道（24）的液体加热蒸发结晶；进入浓缩结晶区（123）的烟气通过布置在池底格栅（28）上的烟帽（30）穿过回流收集区（31）进入到喷淋区（122）；循环泵（27）从浓缩堰（26）的下方氧化区（38）抽取吸收液打入到喷淋格栅（41），从布置在喷淋格栅（41）上的螺旋喷嘴（32）喷入到喷淋区（122），喷淋的气液比在 $10 \sim 50 \text{L}/\text{Nm}^3$ ；在喷淋区内，吸收液内的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 NH_3 与烟气中的 O_2 、 SO_2 和 NO_x 发生反应而吸收气态污染物，并生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NH_4NO_2 和 NH_4HSO_3 溶于吸收液中，经回流收集区（31）越过浓缩堰（26）自流到氧化区（38）， NH_4NO_2 和 NH_4HSO_3 被氧化风机（5）送入的空气氧化；脱除气态污染物后的烟气流经除雾器（124）除去水滴后进入到 GGH 换热器（13）升温，然后经引风机（16）排入到烟囱（17）；

3) 吸收剂再生过程：在 NO_x 和 SO_2 吸收过程中生成的含有 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NH_4NO_2 、 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 离子的溶液从旋风段入口（8）下方的管道流入到膜式过滤器（19），在膜式过滤器（19）内大分子的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 被截留后送入到电解还原池（20），在电解还原池（20）内 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 还原为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ， $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 进入到吸收液混合池（21）内混合形成吸收液；

4) 副产品回收过程：来自膜式过滤器（19）的富含铵盐的溶液进入到干燥结晶器（1）内，被来第一烟管热段（3）的烟气加热蒸发结晶，温度降低后的烟气经第一烟管冷段（2）送入到旋风段入口（8）。

6. 按照权利要求 5 所述的一种燃煤工业锅炉同时吸收 NO_x 和 SO_2 的方法，其特征在于：膜式过滤器（19）中膜内外的工作压差为 0.1~1.0MPa。

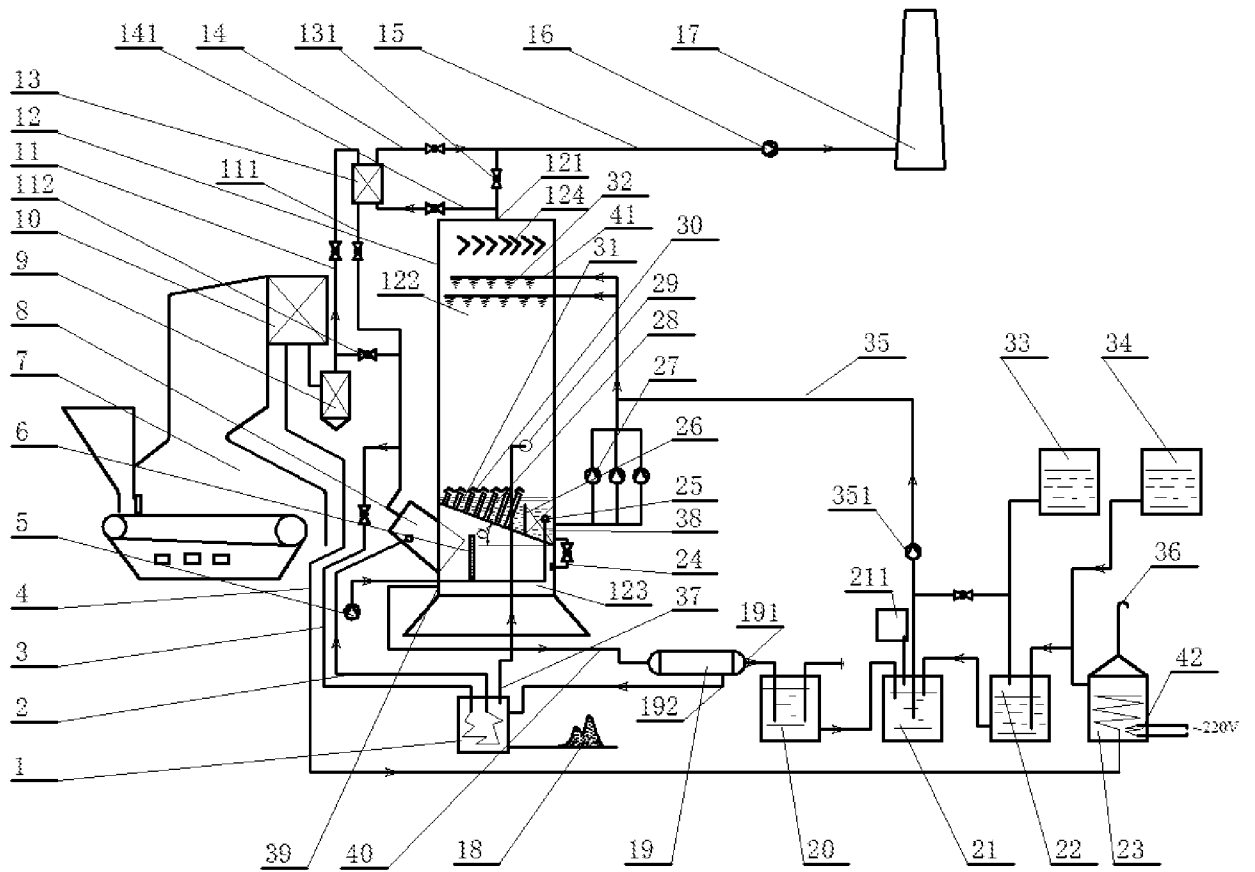


图 1

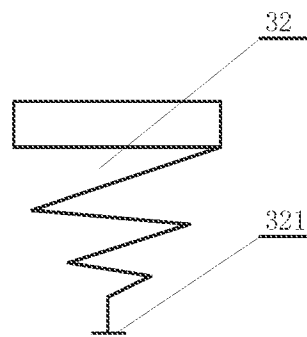


图 2

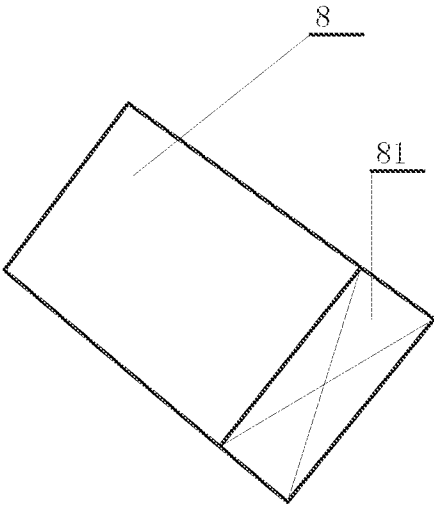


图 3

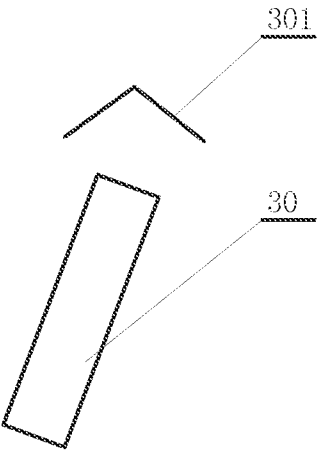


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/102700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/86 (2006.01) i; B01D 53/60 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, SIPOABS, CNTXT, CNKI, CA, VEN, DWPI: TSINGHUA UNIVERSITY, REHUA NENGYUAN, NOx, SO2, NH3, Co, sulfur, sulphur, +oxide, nitrogen, ammonia, cobalt, cobaltamine, absorb+, absorp+, membrane, crystal+, electroly+, electroanaly+, reduct+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105344235 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 24 February 2016 (24.02.2016) claims 1-6	1-6
A	CN 202169137 U (SICHUAN JUNHE ENVIRONMENT PROTECTION ENGINEERING CO., LTD.) 21 March 2012 (21.03.2012) description, paragraphs [0006]-[0010] and [0013], and figure 1	1-6
A	CN 1544126 A (EAST CHINA SCIENCE & TECHNOLOGY UNIVERSITY) 10 November 2004 (10.11.2004) claims 1-7, description, page 2, line 3 to page 5, line 5	1-6
A	CN 101810996 A (CHENGDU INFORMATION TECHNOLOGY UNIVERSITY) 25 August 2010 (25.08.2010) claims 1-6, description, paragraphs [0007]-[0022], and figure 1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 January 2017	Date of mailing of the international search report 20 January 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LIU, Tianzuo Telephone No. (86-10) 62084793

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2016/102700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102850092 A (SHANGHAI KLEAR ENVIRONMENT PROTECTION SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 January 2013 (02.01.2013) claims 1-5, description, the embodiment, and figure 1	1-6
A	CN 103816780 A (ACRE COKING & REFRACTORY ENGINEERING CONSULTING CORPORATION, MCC) 28 May 2014 (28.05.2014) claims 1-9, description, the embodiment, and figure 1	1-6
A	JP S5390167 A (BABCOCK HITACHI KK) 08 August 1978 (08.08.1978) the whole document	1-6
A	US 4910011 A (METALLGESELLSCHAFT AG et al.) 20 March 1990 (20.03.1990) claims 1-11, description, embodiment 1, and figure 1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/102700

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105344235 A	24 February 2016	None	
CN 202169137 U	21 March 2012	None	
CN 1544126 A	10 November 2004	None	
CN 101810996 A	25 August 2010	CN 101810996 B	17 April 2013
CN 102850092 A	02 January 2013	CN 102850092 B	18 June 2014
CN 103816780 A	28 May 2014	CN 103816780 B	14 October 2015
JP S5390167 A	08 August 1978	None	
US 4910011 A	20 March 1990	DK 721488 A	25 June 1989
		EP 0322944 A1	05 July 1989
		DE 3744031 A1	06 July 1989
		JP H01203027 A	15 August 1989
		EP 0322944 B1	30 September 1992
		DK 721488 D0	23 December 1988
		DK 170633 B1	20 November 1995
		DK 8807214 A	25 June 1989
		DE 3875092 G	05 November 1992
		AT 81029 T	15 October 1992

A. 主题的分类 B01D 53/86(2006.01)i; B01D 53/60(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, SIPOABS, CNTXT, CNKI, CA, VEN, DWPI; 清华大学, 热华能源, N O _x , S O ₂ , 硫, 氮, 氨, N H ₃ , 钴, C o, 吸收, 膜, 结晶, 电解, 还原, sulfur, sulphur, +oxide, nitrogen, ammonia, cobalt, cobaltamine, absorb+, absorp+, membrane, crystal+, electroly+, electroanaly+, reduct+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105344235 A (清华大学 等) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 权利要求1-6	1-6
A	CN 202169137 U (四川君和环保工程有限公司) 2012年 3月 21日 (2012 - 03 - 21) 说明书第【0006】-【0010】和【0013】段, 附图1	1-6
A	CN 1544126 A (华东理工大学) 2004年 11月 10日 (2004 - 11 - 10) 权利要求1-7, 说明书第2页第3行-第5页第5行	1-6
A	CN 101810996 A (成都信息工程学院) 2010年 8月 25日 (2010 - 08 - 25) 权利要求1-6, 说明书第【0007】-【0022】段, 附图1	1-6
A	CN 102850092 A (上海克硫环保科技股份有限公司) 2013年 1月 2日 (2013 - 01 - 02) 权利要求1-5, 说明书具体实施方式, 附图1	1-6
A	CN 103816780 A (中冶焦耐工程技术有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 权利要求1-9, 说明书具体实施方式, 附图1	1-6
A	JP S5390167 A (BABCOCK HITACHI KK) 1978年 8月 8日 (1978 - 08 - 08) 全文	1-6
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2017年 1月 10日		2017年 1月 20日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		刘天佐 电话号码 (86-10)62084793

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 4910011 A (METALLGESELLSCHAFT AG等) 1990年 3月 20日 (1990 - 03 - 20) 权利要求1-11，说明书实施例1，附图1	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/102700

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105344235	A	2016年 2月 24日	无	
CN	202169137	U	2012年 3月 21日	无	
CN	1544126	A	2004年 11月 10日	无	
CN	101810996	A	2010年 8月 25日	CN	101810996 B 2013年 4月 17日
CN	102850092	A	2013年 1月 2日	CN	102850092 B 2014年 6月 18日
CN	103816780	A	2014年 5月 28日	CN	103816780 B 2015年 10月 14日
JP	S5390167	A	1978年 8月 8日	无	
US	4910011	A	1990年 3月 20日	DK	721488 A 1989年 6月 25日
				EP	0322944 A1 1989年 7月 5日
				DE	3744031 A1 1989年 7月 6日
				JP	H01203027 A 1989年 8月 15日
				EP	0322944 B1 1992年 9月 30日
				DK	721488 D0 1988年 12月 23日
				DK	170633 B1 1995年 11月 20日
				DK	8807214 A 1989年 6月 25日
				DE	3875092 G 1992年 11月 5日
				AT	81029 T 1992年 10月 15日