



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104801160 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201510155009. 4

(22) 申请日 2015. 04. 02

(71) 申请人 北京燕京啤酒股份有限公司

地址 101399 北京市顺义区双河路 9 号

(72) 发明人 李光俊 赵伟 闫满利 李岩
姜波

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅 赵静

(51) Int. Cl.

B01D 53/75(2006. 01)

B01D 53/50(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种结合湿法脱硫技术降低中小型工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种结合湿法脱硫技术降低中小型工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的方法。包括：对燃煤锅炉产生的烟气进行除尘与初级脱硫，并收集含双碱法初级脱硫的脱硫产物亚硫酸钠的碱液；将预处理后的烟气进行氧化处理，使得烟气中的 NO 和剩余的二氧化硫一体化氧化；将所述氧化处理后的烟气与所述碱液接触，以将烟气中的经氧化后生成的二氧化氮与硫氧化物加以吸收脱除，从而得到净化后烟气；气水分离，将环境达标烟气排放。与现行的干法烟气脱硝技术相比，仅需对现有双碱法吸收体系增加一个氧化反应器段即可实现同时脱硫脱硝，经济性能非常高。

1. 一种降低工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的方法,包括下述步骤:

1) 对燃煤锅炉产生的烟气进行除尘与初级脱硫得到预处理后的烟气,其中,所述初级脱硫通过双碱法碱喷淋实现,并收集含双碱法初级脱硫的脱硫产物亚硫酸钠的碱液;

2) 将所述预处理后的烟气进行氧化处理得到氧化处理后的烟气;

3) 将所述氧化处理后的烟气与所述碱液接触,得到净化后烟气;

4) 将所述净化后烟气进行气水分离,再将环境达标烟气排放。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)中,所述除尘为采用麻石塔水膜法进行除尘。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:步骤2)中,所述氧化处理中使用的氧化剂为质量浓度为0.1%-2.0%的亚氯酸钠溶液,所述亚氯酸钠溶液与烟气的液气比为6-24L/M³。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于:步骤3)中,所述碱液的pH范围为7.0-11.0;钠离子浓度为0.05-5mol/L,所述碱液与烟气的液气比为12-50L/M³。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其特征在于:步骤3)中,所述碱液为步骤1)中双碱法初级脱硫的排出液,根据需要,可以对所述碱液的pH值以及碱液中的亚硫酸钠浓度通过外加氢氧化钠与亚硫酸钠进行调节。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其特征在于:所述方法在步骤1)之前,还包括控制燃煤锅炉炉膛含氧量以实现低含氧量燃烧的步骤。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述控制燃煤锅炉炉膛含氧量为:将锅炉燃烧时的炉膛含氧量控制在6%-12%,以降低空气过剩系数。

一种结合湿法脱硫技术降低中小型工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制技术领域,具体涉及一种结合湿法脱硫技术的降低中小型工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的方法。

背景技术

[0002] 大气氮氧化物污染问题日益严重,据估计污染大气的氮氧化物约有 70% 是由于燃料燃烧排放的。工业燃煤锅炉烟气排放是中国大气污染的主要污染源之一,其排放的氮氧化物可导致 PM2.5 的大量增加,形成酸雨、光化学烟雾等严重危害。

[0003] 燃煤锅炉烟气二氧化硫的治理,目前已经较为成熟可靠,其中双碱法烟气脱硫技术为目前市场占有率最高的烟气脱硫技术之一, Na_2SO_3 是采用该法最主要的脱硫中间产物。

[0004] 对于氮氧化物的治理研究,则主要集中在大功率的电站锅炉,应用还原法的选择性非催化还原技术(SNCR)、选择性催化还原技术(SCR)以及电子束照射技术。比较而言 SNCR 技术要求的反应最佳温度在 900 — 1100℃,有效反应温度狭窄,一般功率较小的工业燃煤锅炉炉膛内达不到这一温度,而且其运行负荷波动大;SCR 技术则需要使用价格昂贵的催化剂。由于这类烟气治理技术需要较大的基础投资、较高的运行费用,并不适用于中小型工业燃煤锅炉的烟气氮氧化物的脱除。许多企业自行建设,用于配合自身生产的锅炉由于建设年代、投资运行成本等原因均属于中小型工业燃煤锅炉,因此急需开发适用于此类锅炉烟气治理的有关技术。

[0005] 燃煤锅炉烟气中 90 ~ 95% 的 NO_x 为 NO,而 NO 在水中溶解度很低导致难以在现有湿法脱硫的条件下完成氮氧化物的脱除。为使 NO 得到有效脱除,将其高效快速氧化为溶解度高的 NO_2 ,并将其有效快速吸收是关键。

[0006] 如何实现烟气中的 NO 快速氧化为 NO_2 并与现有工业燃煤锅炉脱硫技术有效联合应用,低成本、高效率的处理中小工业燃煤锅炉产生的烟气,使处理后排放的烟气达到不断提高的国家和地方规定的锅炉烟气大气污染物排放标准,则是目前急需解决的难题。

发明内容

[0007] 本发明针对中小型工业燃煤锅炉,提出了一种降低工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物排放浓度的方法。其设备改造投资小,可沿用原有锅炉湿法脱硫设备,运行费用低。该方法可同时实现对二氧化硫与氮氧化物的净化处理,脱除效率高,可满足日益严格的环保要求,适合我国国情。

[0008] 本发明所提供的降低中小型工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的方法包括下述步骤:

[0009] 1) 对燃煤锅炉产生的烟气进行除尘与初级脱硫得到预处理后的烟气,其中,所述初级脱硫通过双碱法碱喷淋实现,并收集含双碱法初级脱硫的脱硫产物亚硫酸钠的碱液;

[0010] 2) 将所述预处理后的烟气进行氧化处理得到氧化处理后的烟气,使得烟气中的

NO 和剩余的二氧化硫一体化氧化,其中,烟气中的 NO 被氧化为 NO_2 ;

[0011] 3) 将所述氧化处理后的烟气与所述碱液接触,以将烟气中的经氧化后生成的二氧化氮与硫氧化物加以吸收脱除,从而得到净化后烟气,其中,烟气中大部分 NO_2 被亚硫酸钠还原为氮气,剩余的 NO_2 直接被碱液吸收脱除,硫氧化物直接被碱液吸收脱除;

[0012] 4) 将所述净化后烟气进行气水分离,再将环境达标烟气排放。

[0013] 上述方法步骤 1) 中,所述除尘为采用麻石塔(精制花岗岩石塔)水膜法进行除尘;所述初级脱硫为采用双碱法进行碱喷淋初级脱硫,并且在所述初级脱硫过程中生成脱硫产物亚硫酸钠,所述脱硫产物亚硫酸钠用于后续氮氧化物的吸收。

[0014] 上述方法步骤 2) 中,所述氧化处理中使用的氧化剂为质量浓度为 0.1%~2.0% 的亚氯酸钠溶液,所述亚氯酸钠溶液与烟气的液气比为 6~24L/ M^3 ,经氧化处理后烟气中的 NO 和剩余 SO_2 的氧化率大于 95%。

[0015] 以产能 20T 蒸汽/h 的一组三台链条炉排燃煤锅炉的烟气进行氮氧化物的脱除配置的亚氯酸钠反应系统为例,需配备一个带搅拌装置容积为 5 M^3 的溶药池,一个容积 30 M^3 的配药池,一个带药液过滤网的总容积 72.9 M^3 (长:9.0m;宽 3.0m;面积 27.0 m^2 ;深:2.7m) 的亚氯酸钠循环供药池。

[0016] 亚氯酸钠溶液由循环泵进行泵送和回收,循环泵组由两台额定功率 45kw,转速 1475r/min,工作频率 30~60Hz,可变频调节的三相异步电动机与功率 45kw;转速 1450r/min,流量 150 m^3 /h,扬程 45m 的耐腐蚀耐磨砂浆泵所组成;供液采用 PPR 材质,内径 $\phi 90\text{mm}$ 管路。

[0017] 亚氯酸钠溶液通过泵送至氧化塔段与经过除尘、初步脱硫后的烟气反应,进行氮氧化物中 NO 的快速氧化过程。烟气经初级除尘脱硫段后,温度由 120~160 $^{\circ}\text{C}$ 降温至约 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 。在此工艺段,烟气自下而上,在亚氯酸钠药液逆流洗涤下,使烟气中的 NO 氧化成为 NO_2 。

[0018] 氧化段的设计将脱硫段与氧化段合并设计为一塔完成,下半段为脱硫段,上半段为氮氧化物 NO 氧化段。初步脱硫后的烟气经文丘里管改变方向进入氮氧化物氧化段。氮氧化物氧化段塔体设计为间隔 1.5m 设置 2 组带收扩变向鼓泡装置涡流式喷嘴用于亚氯酸钠药液的喷洒,使其与待反应烟气充分、有效接触。 NO_x 氧化塔浆池区大小为 1.8 $\times$ 1.5m,氧化塔段吸收区直径与高度为 $\phi 1.6\text{m}\times 7\text{m}$ 。

[0019] 与烟气反应后的亚氯酸钠药液经循环泵作用回流至循环池中。

[0020] 上述方法步骤 3) 中,所述碱液的 pH 范围为 7.0~11.0;钠离子浓度为 0.05~5mol/L,所述碱液与烟气的液气比为 12~50L/ M^3 。

[0021] 所述碱液为步骤 1) 中双碱法初级脱硫的排出液,根据需要,可以对所述碱液的 pH 值以及碱液中的亚硫酸钠浓度通过外加氢氧化钠与亚硫酸钠进行调节,以达到最佳的二氧化氮与硫氧化物吸收脱除效果。

[0022] 经吸收后达到 95% 以上的二氧化硫脱除效率以及 60~90% 的氮氧化物脱除效率。

[0023] 以产能 20T 蒸汽/h 的一组三台链条炉排燃煤锅炉的烟气进行氮氧化物的吸收净化配置的碱液吸收系统为例,需配备一个总容积 252 M^3 (长:14.0m;宽 6.0m;面积 84.0 m^2 ;深:3.0m) 的碱液吸收循环池。

[0024] 含亚硫酸钠碱液由循环泵进行泵送和回收,循环泵组由四台额定功率 90kw,转速 1490r/min,工作频率 50Hz 的三相异步电动机与功率 90kw ;转速 1490r/min,流量 300m³/h,扬程 45m 的无密封自控自吸泵所组成。

[0025] 上述方法在步骤 1) 之前,还可包括控制燃煤锅炉炉膛含氧量以实现低含氧量燃烧的步骤。

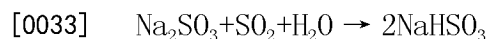
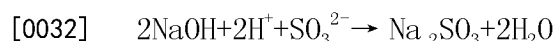
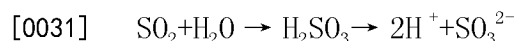
[0026] 所述控制燃煤锅炉炉膛含氧量为:将锅炉燃烧时的炉膛含氧量控制在 6% -12%,以降低空气过剩系数,使燃烧时氧化氛围降低从而减少锅炉燃烧产生 NO_x的总量的 10% -20%。

[0027] 同时,本发明的方法还可与还原法等其它减低燃煤锅炉烟气氮氧化物排放的方法联合应用,进一步降低燃煤锅炉烟气的氮氧化物排放水平。

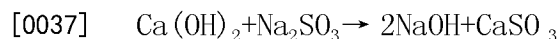
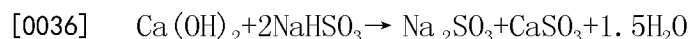
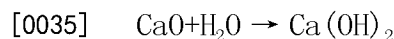
[0028] 本发明的反应过程如下:

[0029] 烟气碱法脱硫生成亚硫酸钠与碱再生

[0030] A、二氧化硫吸收过程

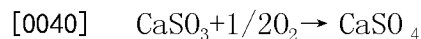


[0034] B、再生过程:

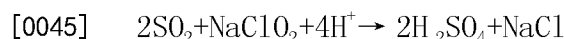
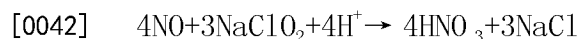


[0038] 再生的 NaOH 等脱硫剂可以循环使用。

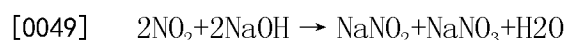
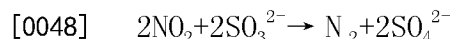
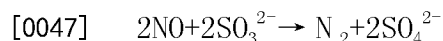
[0039] C、氧化过程:



[0041] 亚氯酸钠一体化氧化氮氧化物中 NO 与烟气剩余二氧化硫



[0046] 亚硫酸钠及碱液吸收脱除二氧化氮



[0050] 本发明的整体工艺流程如图 1 所示,在实现双碱法脱硫的同时完成燃煤锅炉烟气氮氧化物的净化脱除。

[0051] 首先通过控制燃煤锅炉炉膛含氧量实现低 NO_x燃烧,减少 NO_x产生总量约 10% -20%,如 15% -20%。

[0052] 再通过对烟气的除尘与碱法脱硫处理,降低烟气中颗粒物含量与烟气温度,生成吸收氮氧化物的脱硫产物亚硫酸钠。

[0053] 在氮氧化物的氧化反应中,由于待处理烟气流动速度快、且经初级除尘脱硫后烟

气温度仍较高的特性,因而寻找反应效率高、温度适应范围宽、反应速度快的氧化剂是能否成功将 NO 氧化为 NO₂的关键因素。

[0054] 亚氯酸钠氧化一体化实现氮氧化物与二氧化硫的同时脱除是近年来不断被深入研究的一项烟气净化技术,具有低成本、高 NO 氧化效率、可与湿法脱硫技术联合应用等优点,在烟气氮氧化物的净化处理领域,越来越引起人们的关注。亚氯酸钠氧化 NO 的氧化产物包括主产物 NO₂以及进一步反应吸收生成的硝酸。本发明首选采用价格较低、氧化活性高的亚氯酸钠作为 NO 氧化剂。

[0055] 吸收反应塔的形式可以采用鼓泡塔、填料塔、喷淋塔或旋流板塔等。NO₂与碱法脱硫产物 Na₂SO₃的反应为快速的电子交换链式反应,对烟气氮氧化物的吸收效率高,反应速度快。通过该还原反应,二氧化氮被亚硫酸钠迅速还原成环境无害的氮气排放。

[0056] 双碱法的再生碱液可以采用石灰、石灰石以及废碱;所需的补充碱可以为 NaOH、Na₂CO₃、以及废碱等;进入吸收器的 pH 值控制在 7.0 ~ 10.0;钠离子浓度为 0.05 ~ 5mol/L, Na₂SO₃由脱硫反应产生,也可适当外加。

[0057] 综上所述,本发明以亚氯酸钠作为一体化氧化剂,对烟气中氮氧化物进行有效的氧化,使烟气中绝大部分 NO 快速氧化成 NO₂,提高氮氧化物氧化度大于 95%;同时进行烟气中剩余硫氧化物的吸收。再利用烟气脱硫的产物 Na₂SO₃与碱液一起作为氮氧化物液相还原吸收的还原剂,对烟气氮氧化物进行高效的还原吸收处理,有效提高氧化产物 NO₂的吸收脱除效率,在烟气二氧化硫脱除的同时实现对烟气中 NO_x 的高效脱除。

[0058] 此方法脱硫脱硝效率高,结构简单,操作方便,占地小。与现行的干法烟气脱硝技术相比,仅需对现有双碱法吸收体系增加一个氧化反应器段即可实现同时脱硫脱硝,经济性能非常高。烟气中 NO 的氧化反应迅速,碱性吸收液中的 Na₂SO₃与烟气中的 NO_x 发生快速化学反应,生成无害的产物氮气。采用本发明工艺处理燃煤锅炉烟气,可以达到 95% 以上的二氧化硫脱除效率以及 60 ~ 90% 的氮氧化物脱除效率。

[0059] 通过本方法可实现对中小工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物与二氧化硫低成本、高效率的一体化脱除。

附图说明

[0060] 图 1 为本发明的降低中小型工业燃煤锅炉烟气中氮氧化物的整体工艺流程图。

具体实施方式

[0061] 下面通过具体实施例对本发明进行说明,但本发明并不局限于此。

[0062] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法;下述实施例中所用的试剂、材料等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0063] 本发明的技术解决方案是提供一种采用氧化法结合双碱法脱硫技术脱除燃煤锅炉烟气氮氧化物的方法。

[0064] 首先通过控制燃煤锅炉炉膛含氧量实现低氮氧化物 (NO_x) 燃烧,减少 NO_x 产生总量,再将产生的烟气导入串联塔式净化系统,经除尘与初级脱硫预处理后再在氧化剂作用下将烟气中的 NO 氧化为 NO₂,将氮氧化物与二氧化硫一体化氧化吸收,再应用烟气脱硫产生的含亚硫酸钠的碱液进行 NO 氧化后产物二氧化氮的吸收,完成燃煤锅炉烟气净化过程。

[0065] 本发明燃煤锅炉烟气氮氧化物的脱除有以下几个重要控制点：

[0066] 一、控制燃煤锅炉炉膛含氧量实现低氮氧化物 (NO_x) 燃烧

[0067] 燃烧时锅炉炉膛含氧量控制为 6-12%，以减少燃料型氮氧化物与温度型氮氧化物的生成，控氧燃烧后烟气 NO_x 浓度可下降 10-20%，从 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 下降为 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0068] 二、后期烟气净化氮氧化物脱除

[0069] 1) 烟气除尘与初级脱硫，采用麻石塔（精制花岗岩石塔）水膜法进行除尘，双碱法进行碱喷淋初级脱硫，脱硫段产物亚硫酸钠作为氧化后的氮氧化物吸收剂。

[0070] 2) NO 与 SO_2 一体化氧化，氮氧化物与二氧化硫一体化氧化剂可选用亚氯酸钠、二氧化氯等，优选亚氯酸钠作为氧化剂；采用亚氯酸钠用作氧化剂时，其作用浓度范围为 0.1% - 2.0%，反应亚氯酸钠量与烟气流量的液气比为 $6-241/\text{M}^3$ ， NO 、剩余 SO_2 氧化率大于 95%。

[0071] 3) 氮氧化物与硫氧化物后吸收段，经过氧化反应后的烟气氮氧化物的氧化度达到 95% 以上后进入吸收段反应器；吸收反应器使用碱液 pH 范围 7.0-11.0；钠离子浓度 $0.05-5\text{mol}/\text{L}$ ，反应碱液量与烟气流量的液气比为 $12-501/\text{M}^3$ 。

[0072] 本发明一种结合湿法脱硫技术降低中小型工业燃煤锅炉烟气氮氧化物的方法，包括燃煤锅炉低含氧量燃烧、烟气除尘与初级脱硫、 NO 与 SO_2 一体化氧化、氮氧化物与硫氧化物后吸收、净化后烟气气水分离、环境达标烟气由烟囱排放等步骤。

[0073] 其最佳实施方式的具体步骤包括：

[0074] 1) 燃烧时锅炉炉膛含氧量控制为 10%，控氧燃烧后烟气 NO_x 浓度从初始值 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 下降为 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0075] 2) 净化系统进口烟气中 SO_2 浓度为 $500\text{mg}/\text{m}^3$ ，烟气中 NO_x 浓度 $400\text{mg}/\text{m}^3$ ，烟气温度 140°C ；

[0076] 3) 烟气经初步除尘脱硫：锅炉热烟气由风机送入串联除尘脱硫脱硝塔初级吸收段，与初级段内的喷淋装置逆流接触。烟气在液体的雾化过程中，是气-液两相间的传热传质过程，使烟气中的 SO_2 及烟尘与液滴充分接触。当 SO_2 浓度在气-液两相间达到平衡后， SO_2 温度降低由气态转入液态，从而更容易被碱性液体充分吸收。烟气经初级除尘脱硫段后，温度由 140°C 降温至约 $60-80^\circ\text{C}$ 。在此工艺段，烟气自下而上，在吸收液逆流洗涤下，烟气中的大部分 SO_2 被吸收生成 Na_2SO_3 ，烟尘被基本脱除，随后进入氧化段进行氮氧化物与二氧化硫一体化氧化。经处理后的烟气经文丘里管（一级除尘脱硫）顶部改变方向进入氮氧化物氧化设备。

[0077] 4) 采用亚氯酸钠作为高效氧化剂，作用浓度为 0.6%，进入氧化段的待处理烟气与氧化剂气液比为 $12\text{L}/\text{m}^3$ ；待处理的烟气进入氧化反应器，进行 NO 快速氧化反应，经测试，烟气氮氧化物中 NO_2 的含量从 5% 左右提高到 95% 以上。

[0078] 5) 经一体化氧化处理后的烟气进入吸收反应器段，碱吸收液吸收氧化生成的 NO_2 与三氧化硫完成烟气的氮氧化物与硫氧化物净化。碱吸收液为碱性含亚硫酸钠的水溶液，钠离子浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ ，pH8.0。

[0079] 6) 对完成净化过程的烟气通过麻石塔进行气水分离。

[0080] 7) 环境达标烟气经引风机引至烟囱排放，排放的烟气检测结果表明能达到 95% 以上的二氧化硫脱除效率，80% 以上的氮氧化物脱除效率。最终排放烟气 SO_2 浓度为 $10\text{mg}/$

m^3 , NO_x 浓度为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

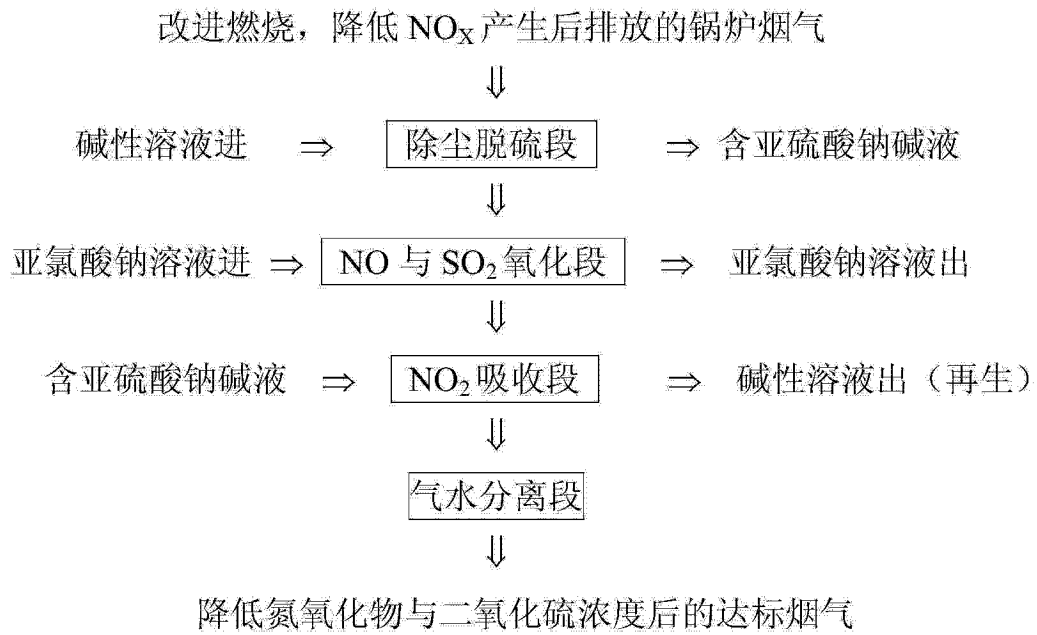


图 1