



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103463978 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201310457190. 5

US 2004265200 A1, 2004. 12. 30,

(22) 申请日 2013. 09. 30

审查员 马筱岩

(73) 专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

(72) 发明人 钟秦 丁杰

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 朱显国

(51) Int. Cl.

B01D 53/90(2006. 01)

B01D 53/60(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102500206 A, 2012. 06. 20,

CN 101352646 A, 2009. 01. 28,

CN 202237743 U, 2012. 05. 30,

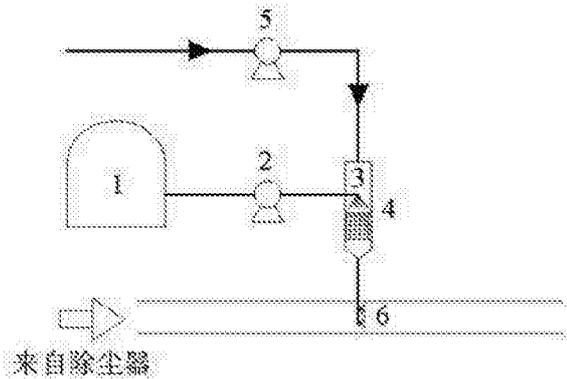
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

基于过氧化氢催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法

(57) 摘要

本发明提供一种基于过氧化氢 (H₂O₂) 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法。H₂O₂经注射泵喷入 H₂O₂催化分解装置,与催化剂反应产生大量活性物质,所述的活性物质随来自鼓风机的旁路气流吹扫注入烟道中与烟气中的二氧化硫 (SO₂) 和氮氧化物 (NO_x) 反应生成硫酸和硝酸。所述的硫酸和硝酸以及烟气中残留的污染物通入氨法吸收塔最终生成硫酸铵和硝酸铵两种重要的化肥。本发明的装置及方法适用于大中小型锅炉的烟气同时脱硫脱硝,也适用于已建燃烧设备的改造应用,能够达到同时去除 NO_x和 SO₂的效果。



1. 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的方法, 其特征在于, 其步骤包括:

1) 存储在 H_2O_2 储罐中的 H_2O_2 经注射泵喷入 H_2O_2 催化分解装置, 与装入 H_2O_2 催化分解装置中的催化剂作用产生大量活性物质, 所述的活性物质随来自鼓风机的旁路气流流向活性物质喷头并注入烟道内与烟气中的 SO_2 和 NO_x 反应生成硫酸和硝酸, 其中, 所述的催化剂选用过渡金属氧化物催化剂氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌的一种, 空速小于等于 $72000h^{-1}$;

2) 所述的硫酸和硝酸以及烟气中的残留污染物进入氨法吸收塔最终转化为硫酸铵和硝酸铵。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 1) 中所述的 H_2O_2 为 30wt% H_2O_2 溶液。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 1) 中所述的旁路气流是空气, 旁路气流流量与烟气总体积流量比为 1:6; 所述的活性物质主要是羟基自由基。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 2) 中所述的氨法吸收塔液气比为 4, 氨法吸收塔中的氨水初始浓度为 18wt%; 所述的活性物质与烟气混合的位置在除尘器之后脱硫塔之前, 所述的烟气温度的为 $120 \sim 180^\circ C$ 。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 2) 中所述的残留污染物包括 NO , NO_2 和 SO_2 。

基于过氧化氢催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术、气体污染治理技术领域，具体涉及一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法。

背景技术

[0002] 近年来，我国 SO_2 和 NO_x 的排放日益增加，其带来的污染也越来越严重，并产生了一系列的问题：由它们形成的酸雨和光化学烟雾等严重威胁人类健康，破坏生态环境，这些污染物已经严重影响了人民群众的生活和国民经济的发展。因此，控制 SO_2 和 NO_x 的排放已是迫在眉睫。

[0003] 目前，在我国普遍采用湿法烟气脱硫 (WFGD) 与选择性催化脱硝 (SCR) 相结合的方法来脱硫脱硝，虽然此种方法污染物脱除效率高，但投资和运行成本较高，且工艺复杂，脱硫副产物如硫酸钙等价值低，甚至还带来二次污染的问题，脱硝则是无价值的副产物 N_2 。所以开发低投资、低成本的同时脱硫脱硝技术，实现脱硫脱硝资源化是燃煤副产物控制新技术的发展方向。

[0004] CN102327735 公开了一种基于 H_2O_2 作用的对烟气同时脱硫脱硝的系统和方法。其脱硫脱硝系统主要由由烟气产生装置，除尘器，脱硫塔，烟囱，过氧化氢储罐，风机，过滤装置，注射泵，结晶分离装置及其相应的烟道组成。此系统将价格低廉的 H_2O_2 通过注射泵注入与风机相连的管道内，随来自风机的空气气流吹扫进入烟道内，氧化 NO_x 和 SO_2 为硝酸和硫酸，在吸收塔或高效除雾器内将两种产物转化为工业原料。这种方法投资和运行成本较低，且工业原料来源广泛，但是， H_2O_2 在高温下易产生无效分解（分解产生氧气和水），降低了氧化效率，当 H_2O_2 过量时甚至发生爆炸，限制了其推广应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的旨在解决 H_2O_2 氧化效率低，可能发生爆炸等缺陷，提供一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法，本发明在 CN102327735 的基础上做了进一步改进，增加了 H_2O_2 催化分解装置，使 H_2O_2 分解产生羟基自由基，大大提高了 NO_x 和 SO_2 的脱除率，降低了 H_2O_2 爆炸的可能性。

[0006] 实现本发明目的的技术方案：

[0007] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置，所述装置包括 H_2O_2 储罐，注射泵， H_2O_2 喷头和 H_2O_2 催化分解装置，鼓风机和活性物质喷头；所述 H_2O_2 储罐与注射泵相连，注射泵与 H_2O_2 喷头相连， H_2O_2 喷头安装与 H_2O_2 催化分解装置内， H_2O_2 催化分解装置一端连接鼓风机，另一端连接活性物质喷头。

[0008] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置，所述装置在鼓风机和 H_2O_2 催化分解装置之间装有预热装置。

[0009] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置，所述装置在 H_2O_2 催化分解装置外侧包裹加热装置。

[0010] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置,所述装置在鼓风机和 H_2O_2 催化分解装置之间装有预热装置,在 H_2O_2 催化分解装置外侧包裹加热装置。

[0011] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的方法,其步骤包括:

[0012] 1) 存储在 H_2O_2 储罐中的 H_2O_2 经注射泵喷入 H_2O_2 催化分解装置,与装入 H_2O_2 催化分解装置中的催化剂作用产生大量活性物质,所述的活性物质随来自鼓风机的旁路气流流向活性物质喷头并注入烟道内与烟气中的 SO_2 和 NO_x 反应生成硫酸和硝酸;

[0013] 2) 所述的硫酸和硝酸以及烟气中的残留污染物进入氨法吸收塔最终转化为硫酸铵和硝酸铵。

[0014] 其中,步骤 1) 中所述的 H_2O_2 溶液为 30 wt% H_2O_2 溶液;所述的催化剂选用过渡金属氧化物催化剂氧化铁、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌的一种,空速小于等于 $72000 h^{-1}$ (空速定义:烟气体积流量与催化剂体积比)。

[0015] 步骤 1) 中所述的旁路气流是空气,旁路气流流量与烟气总体积流量比为 1:6;所述的活性物质主要是羟基自由基。

[0016] 步骤 2) 中所述的氨法吸收塔液气比为 4,所述的氨水初始浓度为 18 wt%。

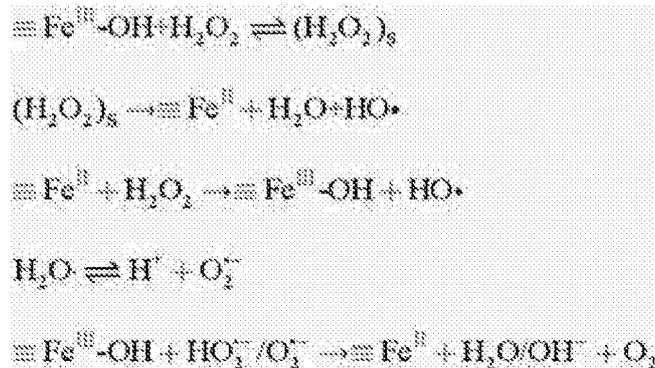
[0017] 所述的烟气温度的为 $120\sim 180^\circ C$ 。

[0018] 步骤 2) 中所述的残留污染物包括 NO , NO_2 和 SO_2 。

[0019] 反应原理:

[0020] (1) H_2O_2 与催化剂发生反应生成活性物质,其反应原理如下:(S. Lin, M. D. Gurol, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 1417-1423) (以氧化铁为例):

[0021]



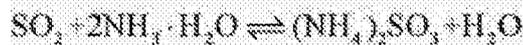
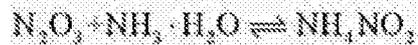
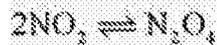
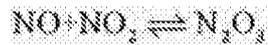
[0022] (2) H_2O_2 催化分解装置中的活性物质、水以及少量未反应的 H_2O_2 与烟道中的 NO_x 和 SO_2 反应生成硝酸和硫酸,其反应原理如下:(Y. Liu, J. Zhang, et al. Simultaneous removal of NO and SO_2 from coal-fired flue gas by UV/ H_2O_2 advanced oxidation process [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162: 1006-1011)。

[0023]



[0024] (3)所述的硝酸和硫酸通入氨法吸收塔变成硝酸铵和硫酸铵。烟气中残留的 SO_2 、 NO 和 NO_2 在氨法吸收塔内存在协同吸收生成亚硫酸铵、硫酸铵、亚硝酸铵以及硝酸铵，进一步提高 SO_2 和 NO_x 的脱除率。其反应原理如下：

[0025]



[0026] 所述的亚硝酸盐、亚硫酸盐经塔底曝气氧化后生成硝酸盐和硫酸盐。

[0027] 本发明与现有技术相比其显著优点是：(1) 本发明所述的脱硫脱硝装置是在现有技术基础上做了进一步改进，增加了 H_2O_2 催化分解装置，另外还增加了预热装置和加热装置，使 H_2O_2 分解产生活性物质，能够有效提高了 NO_x 和 SO_2 的脱除率，降低了 H_2O_2 在烟气中的浓度，从而抑制爆炸的可能性。(2) 本发明所述的脱硫脱硝方法采用廉价的 H_2O_2 作为氧化剂，使用廉价的过渡金属氧化物催化剂（氧化铁，氧化镍，氧化锌等）催化分解 H_2O_2 产生大量活性物质，所述的活性物质氧化烟气中的 NO_x 和 SO_2 ，大大增强了 H_2O_2 的氧化效率，从而提高了 NO_x 和 SO_2 的脱除率， SO_2 的脱除率为 95% 以上， NO_x 的脱除率为 60% 以上，最高可达 80%。(3) 与此同时， H_2O_2 经催化分解后其浓度大大降低，因此也降低了其爆炸的可能性。该方法可在原脱硫系统上改进，也可以投资建设，投资和运行成本低。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝装置结构示意图。

[0029] 图 2 为本发明基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法实施例一的结构示意图。

[0030] 图 3 为本发明实施例一对 NO_x 和 SO_2 脱除的效果图。

[0031] 图 4 为本发明基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法实施例二的结构示意图。

[0032] 图 5 为本发明实施例二对 NO_x 和 SO_2 脱除的效果图。

[0033] 图 6 为本发明基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法实施例三的结构示意图。

[0034] 图 7 为本发明实施例三对 NO_x 和 SO_2 脱除的效果图。

[0035] 图 8 为本发明基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置及方法实施例四的结构示意图。

[0036] 图 9 为本发明实施例四对 NO_x 和 SO_2 脱除的效果图。

具体实施方式

[0037] 下面结合附图对本发明原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非限于本发明的范围。

[0038] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置,所述装置包括 H_2O_2 储罐 1,注射泵 2, H_2O_2 喷头 3 和 H_2O_2 催化分解装置 4,鼓风机 5 和活性物质喷头 6;所述 H_2O_2 储罐 1 与注射泵 2 相连,注射泵 2 与 H_2O_2 喷头 3 相连, H_2O_2 喷头 3 安装与 H_2O_2 催化分解装置 4 内, H_2O_2 催化分解装置 4 顶部连接鼓风机 5,底部连接活性物质喷头 6 (如图 1 图 2)。

[0039] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置,所述装置在鼓风机 5 和 H_2O_2 催化分解装置 4 之间装有预热装置 7 (如图 4)。

[0040] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置,所述装置在 H_2O_2 催化分解装置 4 外侧包裹加热装置 8 (如图 6)。

[0041] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置,所述装置在鼓风机 5 和 H_2O_2 催化分解装置 4 之间装有预热装置 7,在 H_2O_2 催化分解装置 4 外侧包裹加热装置 8 (如图 8)。

[0042] 实施例一

[0043] 一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置,所述装置包括 H_2O_2 储罐 1,注射泵 2, H_2O_2 喷头 3 和 H_2O_2 催化分解装置 4,鼓风机 5 和活性物质喷头 6;所述 H_2O_2 储罐 1 与注射泵 2 相连,注射泵 2 与 H_2O_2 喷头 3 相连, H_2O_2 喷头 3 安装与 H_2O_2 催化分解装置 4 内, H_2O_2 催化分解装置 4 一端连接鼓风机 5,另一端连接活性物质喷头 6 (如图 1 图 2)。 H_2O_2 通过注射泵 2 进入 H_2O_2 催化分解装置 4,与催化剂反应产生大量的活性物质。所述的活性物质随来自鼓风机 5 的气流经活性物质喷头 6 注入烟道内氧化 SO_2 和 NO_x 为硫酸和硝酸,最后经氨法吸收塔吸收生成硫酸铵和硝酸铵。

[0044] 使用实施例 1 的方法进行脱硫脱硝时,其中, H_2O_2 溶液喷入量的摩尔数为 NO 摩尔数的 2 倍,氧化时间为 1 秒,在本实施例中,烟道内烟气温度为 $120\sim 180^\circ\text{C}$,总气流流量为旁路气流流量的 6 倍,在不同烟气温度下脱硫脱硝效果如图 3 所示,由图可知,采用本发明 SO_2 脱除率最高可达 99%, NO_x 脱除率最高可达 69.4%。烟气中的 NO_x 和 SO_2 采用的检测仪器是: ecom 烟气分析仪。

[0045] 实施例二

[0046] 如图 4 所示,和实施例一不同之处在于,在所述的 H_2O_2 催化反应装置 4 和鼓风机 5

之间设有预热装置 7,所述预热装置 7 为管壳式换热器或板式换热器或管板式换热器或容积式换热器等,所述预热装置 7 主要是对旁路气流升温,较高温度的旁路气流更有利于 H_2O_2 溶液在催化剂表面的分散,也更容易将催化剂表面的活性物质以及 H_2O_2 溶液注入烟道中,所述预热装置的热气流来自烟气。

[0047] 使用实施例二的系统进行脱硫脱硝操作时,其中, H_2O_2 溶液喷入量的摩尔数为 NO 摩尔数的 2 倍,氧化时间为 1 秒,在本实施例中,烟道内烟气温度为 $120\sim 180^\circ C$,预热装置内空气温度为 $90\sim 150^\circ C$,总气流流量为旁路气流流量的 6 倍,在不同烟气温度下脱硫脱硝效果如图 5 所示,由图可知,采用本发明 SO_2 脱除率最高可达 100%, NO_x 脱除率最高可达 74.9%。烟气中的 NO_x 和 SO_2 采用的检测仪器是 :ecom 烟气分析仪。

[0048] 实施例三

[0049] 如图 6 所示,和实施例一不同之处在于,在所述 H_2O_2 催化反应装置 4 外侧包裹加热装置 8,所述加热装置 8 为电加热或蒸汽加热或烟气加热等,所述加热装置 8 主要是对 H_2O_2 催化分解装置升温,使 H_2O_2 分解加速产生更多的活性物质,更多的活性物质随旁路气流注入烟道内,氧化 NO_x 和 SO_2 。所述的电加热或蒸汽加热能量均来自外界,所述的烟气加热中的烟气来自除尘器之前的部分。

[0050] 使用实施例三的系统进行脱硫脱硝操作时,其中, H_2O_2 的喷入量的摩尔数为 NO 摩尔数的 2 倍,氧化时间为 1 秒,在本实施例中,烟道内烟气温度为 $120\sim 180^\circ C$,加热装置 9 内温度为 $40\sim 100^\circ C$,总气流流量为旁路气流流量的 6 倍,在不同烟气温度下脱硫脱硝效果如图 7 所示,由图可知,采用本发明 SO_2 脱除率最高可达 100%, NO_x 脱除率最高可达 76.5%。烟气中的 NO_x 和 SO_2 采用的检测仪器是 :ecom 烟气分析仪。

[0051] 实施例四

[0052] 如图 8 所示,和实施例一不同之处在于,在所述 H_2O_2 催化反应装置 4 外侧包裹加热装置 8 以及催化反应装置 4 和鼓风机 5 之间设有预热装置 7,所述预热装置 7 主要是对旁路气流升温,使旁路气流与催化剂具有较高的接触温度,所述加热装置 8 主要是对 H_2O_2 催化反应装置加热以提高 H_2O_2 和催化剂的反应速率以及活性物质的脱附速率。

[0053] 使用实施例四的系统进行脱硫脱硝操作时,其中, H_2O_2 喷入量的摩尔数为 NO 摩尔数的 2 倍,氧化时间为 1 秒,在本实施例中,烟道内烟气温度为 $120\sim 180^\circ C$,加热装置 7 内温度为 $40\sim 100^\circ C$,预热装置 6 内温度为 $100\sim 140^\circ C$,总气流流量为旁路气流流量的 6 倍,在不同烟气温度下脱硫脱硝效果如图 9 所示,由图可知,采用本发明 SO_2 脱除率最高可达 100%, NO_x 脱除率最高可达 79.3%。烟气中的 NO_x 和 SO_2 采用的检测仪器是 :ecom 烟气分析仪。

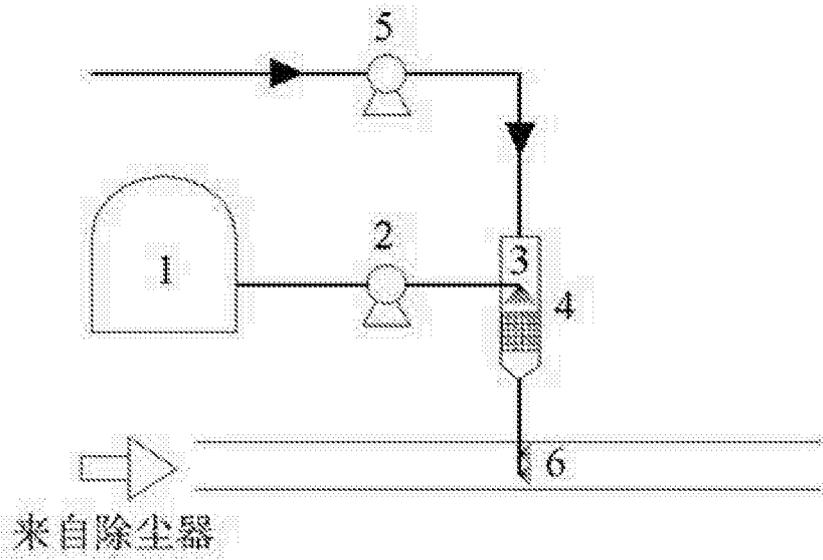


图 1

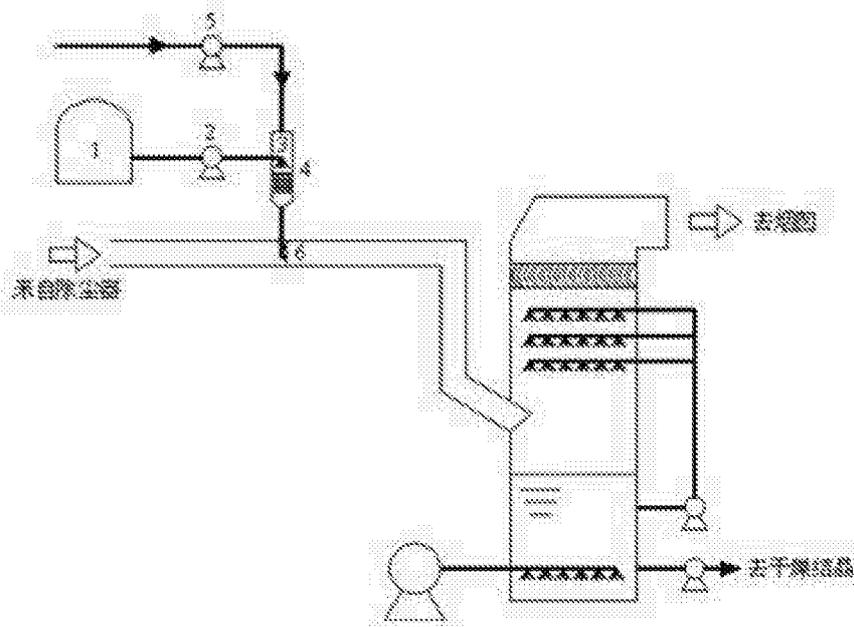


图 2

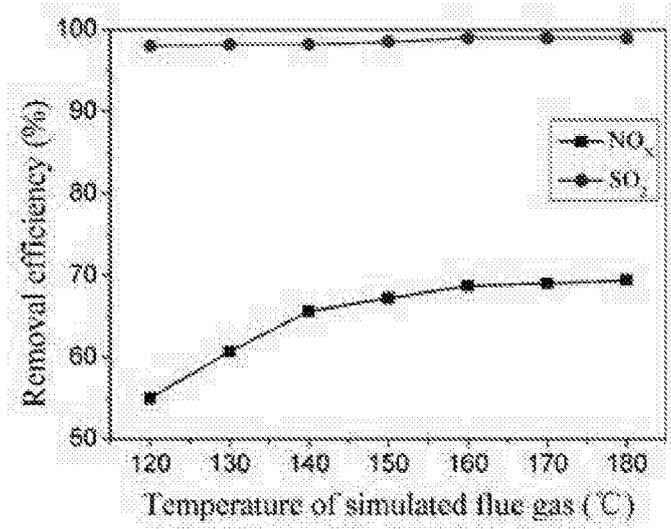


图 3

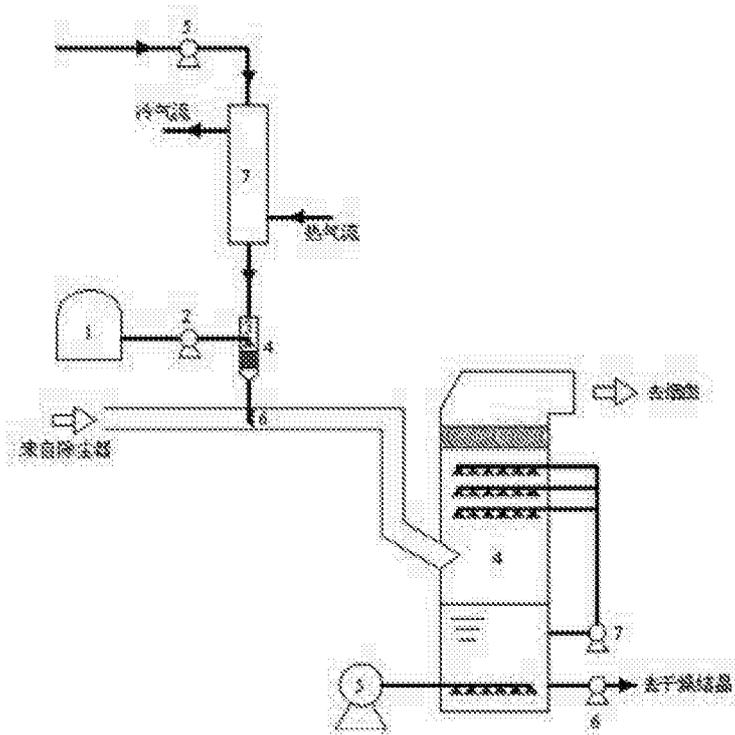


图 4

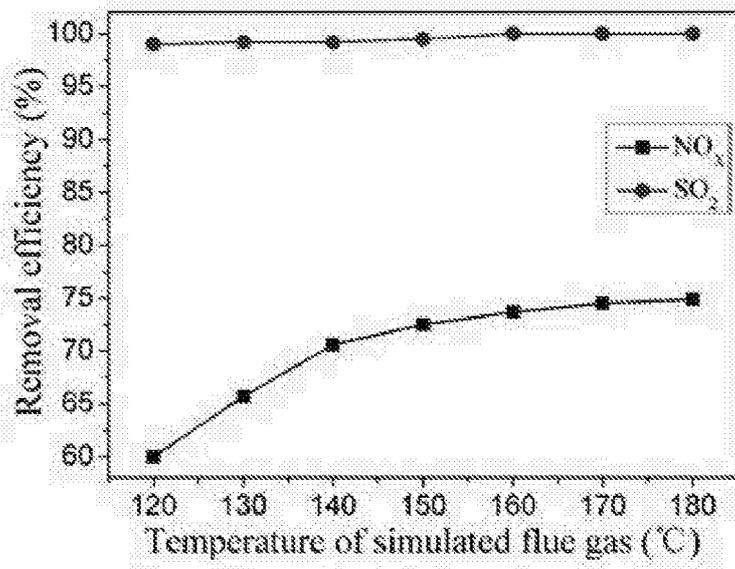


图 5

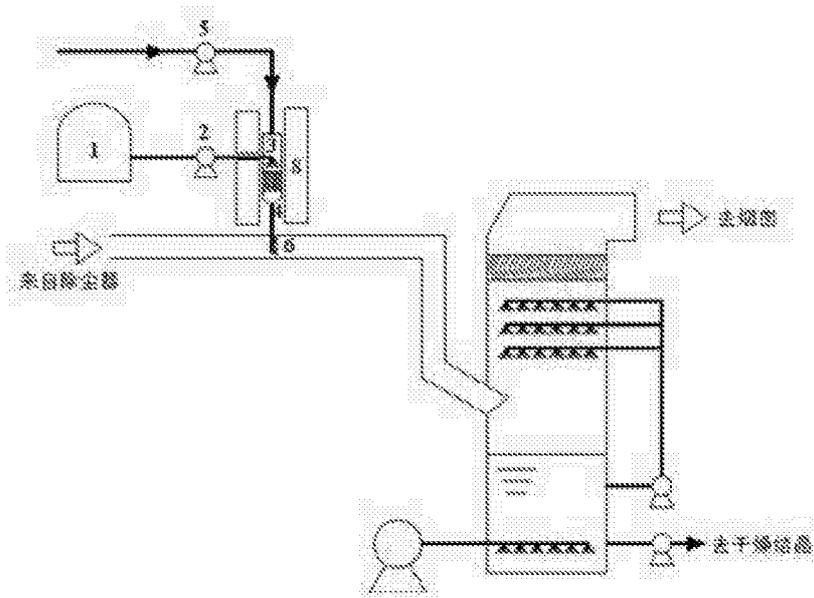


图 6

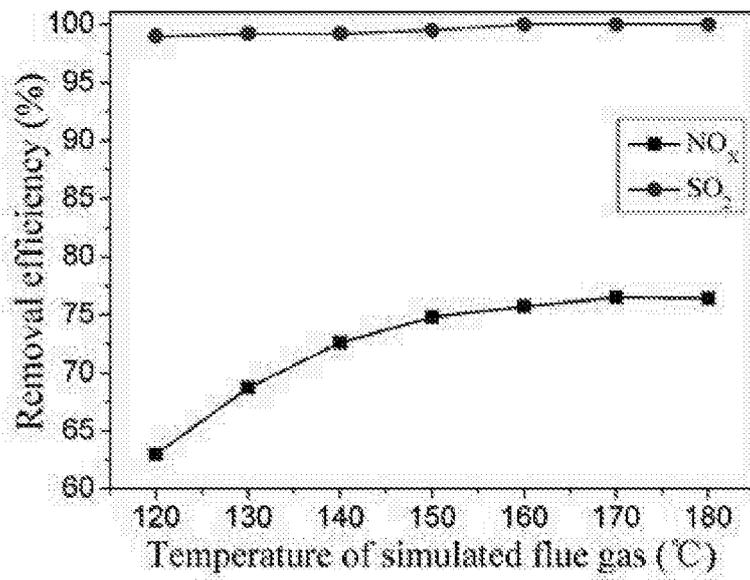


图 7

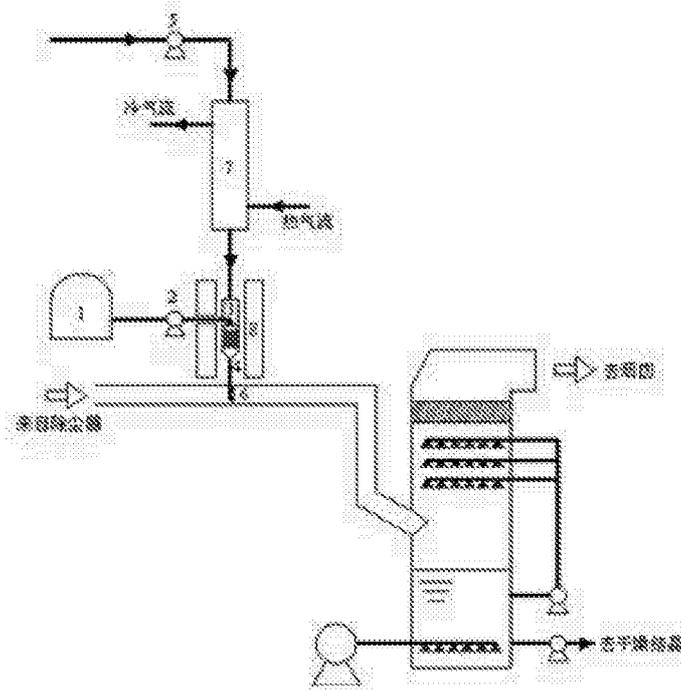


图 8

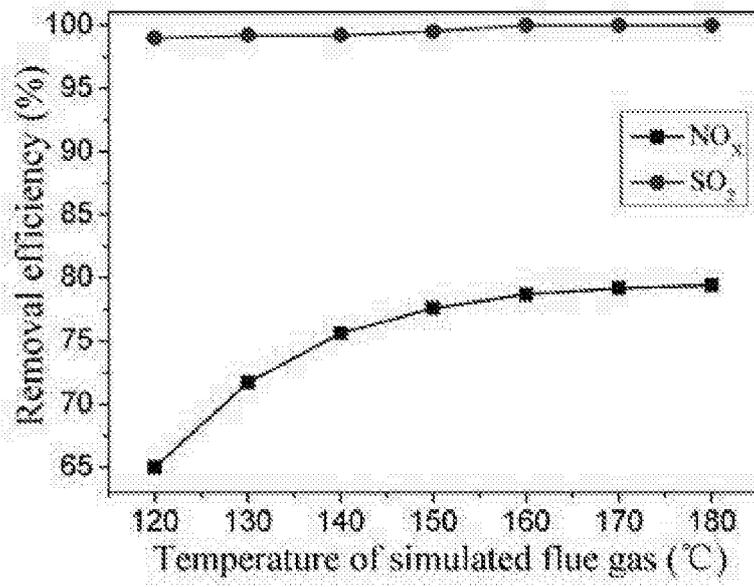


图 9