(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111097269 A
(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201911409763.0

(22)申请日 2019.12.31

(71)申请人 东华大学
地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路2999号

(72)发明人 李登新 蒙泰 王飞坤 王凡 王曦 焦月潭

(74)专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所 31233
代理人 黄志达

(51)Int.Cl.
B01D 53/60(2006.01)
B01D 53/78(2006.01)
C05G 1/00(2006.01)

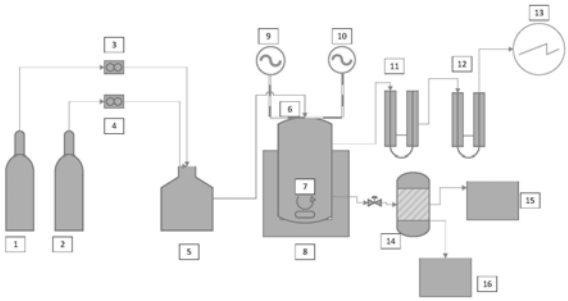
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种同时去除烟气中SOx和NOx并生产复合肥料的方法和装置

(57)摘要

本发明涉及一种同时去除烟气中SOx和NOx并生产复合肥料的方法和装置，采用价格低廉的黄磷及KCl或者其他钾肥制备氧化吸收液，在实现去除SOx和NOx的同时即生产NPK复合肥料原浆液。该系统投资运行成本低，SOx和NOx的脱除效率高，脱除产物全部回收制成肥料，无二次污染产生，废气治理的经济效益好。



CN 111097269 A

1.一种SOx、NOx废气的处理方法，包括：

(1)将水、黄磷、钾源混合，得到氧化吸收反应液；

(2)将SOx和/或NOx气体通入氧化吸收反应液中，进行反应，去除SOx、NOx并生成铵磷钾肥料NPK。

2.根据权利要求1所述方法，其特征在于，所述步骤(1)中水、黄磷、钾源的质量比为70-95：1-30：4-29。

3.根据权利要求1所述方法，其特征在于，所述步骤(1)中钾源为氯化钾、碳酸钾、硫酸钾、氢氧化钾、及其含有他们的钾肥中的一种或几种。

4.根据权利要求1所述方法，其特征在于，所述步骤(2)中气体流速为0.3～0.6毫升/分钟。

5.根据权利要求1所述方法，其特征在于，所述步骤(2)中反应为搅拌反应，反应温度为50-60℃，搅拌速率为1000-1200转/分。

6.根据权利要求1所述方法，其特征在于，所述步骤(2)中反应过程中通过在线烟气分析仪和在线pH监测仪、在线温度监测仪进行实时监测。

7.一种SOx、NOx废气处理装置，其特征在于，所述装置包括氧化吸收反应器(6)，氧化吸收反应器(6)外部安装了加热器(8)，内部安装了搅拌器(7)，并安装了在线pH监测仪(9)、在线温度监测仪(10)和在线烟气分析仪(13)；所述的氧化吸收反应器(6)，其底部设有吸收液出口，并连接NPK复合肥料生产系统(14)；所述的氧化吸收反应器(6)与气体缓冲罐(5)连接；所述的气体缓冲罐(5)顶部设有烟气入口和缓冲气体出口，烟气通过烟气入口进入气体缓冲罐(5)，缓冲气体出口连接氧化吸收反应器(6)。

8.根据权利要求7所述装置，其特征在于，所述装置还设有除雾器(11)和除尘器(12)，其中除雾器(11)与氧化吸收反应器(6)连接，除尘器(12)和在线烟气分析仪(13)连接。

9.根据权利要求7所述装置，其特征在于，所述NPK复合肥料生产系统(14)外设有废液储罐(15)和NPK复合肥料储罐；所述气体缓冲罐(5)连接气体钢瓶(1)、(2)。

10.根据权利要求7所述装置，其特征在于，所述具体为氧化吸收反应液注入氧化吸收反应器(6)中，气体钢瓶中的气体引入气体缓冲罐(5)中经充分混合的烟气通入氧化氧化吸收反应器(6)中，由加热器(8)调整氧化吸收反应液的温度，在线pH监测仪(9)监控氧化吸收反应液的pH，在线温度监测仪(10)控制温度，氧化吸收反应器中逸出的气体由在线烟气分析仪(13)进行测定，烟气中的SOx和NOx在氧化吸收反应器中被充分氧化和吸收，形成NPK复合肥料的原浆液，然后进入NPK复合肥料生产系统(14)。

一种同时去除烟气中SOx和NOx并生产复合肥料的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明属于氮、硫氧化物去除方法及装置领域，特别涉及一种同时去除烟气中SOx和NOx并生产复合肥料的方法和装置。

背景技术

[0002] 由采暖、火电厂、炼油厂和运输车辆等固定和移动燃烧源的化石燃料燃烧所排放的SOx和NOx是大气的主要污染物。过去几十年来，能源部门的电力生产严重依赖化石燃料，而且未来几十年液将持续增加对化石燃料的使用。尽管天然气可能成为化石燃料的一种好的替代燃料，但由于其价格变化不定，所以在很长一段时间，作为价格便宜且稳定的化石燃料将是未来的重要燃料。使用化石燃料的工厂烟气中含有87％的SOx和67％的NOx，而且主要是SO_2、NO和NO_2，其中NO占了NOx的90-95％。这些有毒气体给人类和环境造成严重威胁，譬如酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏，以及所导致的哮喘、支气管炎、肺气肿和炎症的人类呼吸问题，而且还会形成大量的气溶胶，导致雾霾天气。

[0003] 过去几十年来，为了减轻这些有毒气体对环境和人来健康的影响，对于烟气污染物排放问题受到了广泛关注，并开展了大量的研究。根据吸收剂的后续处理方式，一般来讲，可将SOx和NOx的处理方法分为可回收法和不可回收法。可回收法主要有湿式烟气脱硫技术(WFGD)，不可回收法主要有选择性催化还原技术(SCR)，这两种技术都是最成熟和应用最广泛的。一般来讲，从成本和废物处理来考虑，可回收法优于不可回收法。

[0004] CN 105233647A公开了一种硫化铵溶液脱硫脱硝的方法，但容易产生硫的升华和挥发，污染环境；也有文献利用氨吸收尾气的，但容易出现氨逃逸，污染环境。氨肥的价值不高。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种同时去除烟气中SOx和NOx并生产复合肥料的方法和装置，克服二次污染问题，提高吸收液的价值，本发明中设计了一种新型有效的湿式烟气脱硫脱硝技术，这种技术系统简单，易操作，不经能有效去除烟气中的SOx和NOx，而且其脱除产物可回收生产氮磷钾(NPK)复合肥料。

[0006] 本发明的一种SOx、NOx废气的处理方法，包括：

[0007] (1)将水、黄磷、钾源混合，得到氧化吸收反应液；

[0008] (2)将SOx和/或NOx气体通入氧化吸收反应液中，进行反应，去除SOx、NOx并生成铵磷钾肥料NPK。

[0009] 所述步骤(1)中水、黄磷、钾源的质量比为70-95:1-30:4-29。

[0010] 所述步骤(1)中钾源为氯化钾。

[0011] 所述步骤(2)中气体流速为0.3～0.6毫升/分钟。

[0012] 所述步骤(2)中反应为搅拌反应，反应温度为50-60℃，搅拌速率为1000-1200转/分。

[0013] 所述步骤(2)中反应过程中通过在线烟气分析仪和在线pH监测仪、在线温度监测仪进行实时监测。

[0014] 本发明的一种SOx、NOx废气处理装置，所述装置包括氧化吸收反应器6，氧化吸收反应器6外部安装了加热器8，内部安装了搅拌器7，并安装了在线pH监测仪9、在线温度监测仪10和在线烟气分析仪13；所述的氧化吸收反应器6，其底部设有吸收液出口，并连接NPK复合肥料生产系统14；所述的氧化吸收反应器6与气体缓冲罐5连接；所述的气体缓冲罐5顶部设有烟气入口和缓冲气体出口，烟气通过烟气入口进入气体缓冲罐5，缓冲气体出口连接氧化吸收反应器6。

[0015] 所述装置还设有除雾器11和除尘器12，其中除雾器11与氧化吸收反应器6连接，除尘器12和在线烟气分析仪13连接。

[0016] 所述NPK复合肥料生产系统14外设有废液储罐15和NPK复合肥料储罐；所述气体缓冲罐5连接气体钢瓶1、2。

[0017] 所述具体为氧化吸收反应液注入氧化吸收反应器6中，气体钢瓶中的气体引入气体缓冲罐5中经充分混合的烟气通入氧化氧化吸收反应器6中，由加热器8调整氧化吸收反应液的温度，在线pH监测仪9监控氧化吸收反应液的pH，在线温度监测仪10控制温度，氧化吸收反应器中逸出的气体由在线烟气分析仪13进行测定，烟气中的SOx和NOx在氧化吸收反应器中被充分氧化和吸收，形成NPK复合肥料的原浆液，然后进入NPK复合肥料生产系统14。

[0018] SOx、NOx分别为硫氧化合物、氮氧合物。

[0019] 本发明的系统利用黄磷和氯化钾配置成氧化吸收液，黄磷将NO氧化成NO_2和其它高价态的NOx。氧化吸收反应结束后，将形成含有PO_4和P_2O_5的固体颗粒，在氧化吸收液中含有复合肥料所需要的其他元素。

[0020] 该系统的主要化学反应原理如下：

[0021] (1)黄磷与氧气反应生成臭氧

[0022] $P_4+O_2 \rightarrow P_4O+O$

[0023] $P_4O+nO_2 \rightarrow P_4O_{10}+mO$ (m指m个氧原子)

[0024] $O+O_2 \rightarrow O_3$

[0025] (2)臭氧将NO氧化成NO2及其它高价态的NOx

[0026] $NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$

[0027] $NO+O \rightarrow NO_2$

[0028] $NO+NO_2 \rightarrow N_2O_3$

[0029] $NO_2+NO_2 \rightarrow N_2O_4$

[0030] $NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$

[0031] $NO+NO_3 \rightarrow 2NO_2$

[0032] $NO_2+NO_3 \rightarrow N_2O_5$

[0033] (3)NO2及其它高价态的NOx被水吸收形成硝酸和亚硝酸

[0034] $2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$

[0035] $N_2O_3+H_2O \rightarrow 2HNO_2$

[0036] $N_2O_4+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$

[0037] $N_2O_5+H_2O \rightarrow 2HNO_3$

[0038] $2HNO_2+O_2 \rightarrow 2HNO_3$

[0039] (4)氯化钾与硝酸和硫酸的主要反应

[0040] $KCL+HNO_3 \rightarrow KNO_3+HCL$

[0041] $KCL+H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+2HCL$

[0042] 主要反应说明:P4与O_2的反应既可以发生在液相中,也可以发生在气相中。在液相的反应会受到诸如液气比、反应器设计、温度以及所有可能改变溶化磷弥散的参数的影响。此外,所有可能改变介质介电常数的添加剂也会产生影响。而对于气相的反应,O_2是在高温下和从乳液中释放出来的P4发生反应。在压力1atm、温度55℃的热平衡条件下,P_4浓度接近420ppm,因此WFGD单元的P_4乳状液温度、浓度与烟气中NO(500ppm)的相同。P_4与O_2的反应生成O_3和O原子的反应速率几乎相等,而通常情况下烟气中的O_2较高,所以这是加入黄磷后的主要反应。O_3与NO的主要反应是生成较易溶解的NO_2,但会受到氧原子O或O_3的影响,生成的NO_2与NO反应生成N_2O_3或二聚生成N_2O_4。NO_2和其他中间产物可与水直接反应生成亚硝酸和硝酸。最后,对于只脱硝来说,KCl会与硝酸生成KNO_3,而对于脱硫脱硝来说,KCl则会与硝酸和硫酸生成KNO_3和K_2SO_4。KNO3是肥料中钾的来源,其中包括44%的K2O和36.5%的钾,而如含有KNO_3和K_2SO_4,则肥料中含有50-52%K_2O和41.5-43.2%K。

[0043] 本发明利用黄磷和KCl制备氧化吸收反应液并注入氧化吸收反应器中。将烟气引入气体混合罐中,经充分混合的烟气通入氧化氧化吸收反应器。由加热器调整氧化吸收反应液的温度,由在线温度监测仪控制监控温度,氧化吸收反应液的pH由在线pH监测仪监控。以此控制氧化吸收反应液的温度和pH。烟气中的SOx和NOx在氧化吸收反应器中被充分氧化和吸收,形成NPK复合肥料的原浆液。氧化吸收反应器中逸出的气体由在线烟气分析仪进行测定。NPK原浆液中的成分有离子色谱仪测定,并证实包含了NPK复合肥料的所有成分。

[0044] 有益效果

[0045] (1)本方法利用黄磷生产的O_3作为高效氧化剂,成本较低,而且不需要其他氧化剂来源。

[0046] (2)获得了高的脱除效率,其中SOx的脱除效率为100%,NOx的脱除效率超过了90%。

[0047] (3)由于不需要使用大型的能源消耗设备,故本方法能耗低。

[0048] (4)最后的固体沉淀物很容易通过过滤分离,这是磷化合物的丰富来源。

[0049] (5)最后的吸收液是有价值的氮磷钾肥料副产品。

[0050] (6)使用的化学试剂价格低廉,而且脱除效果好,这是成本效益高的脱硫脱硝技术。

[0051] (7)工艺、设备简单,易操作。

附图说明

[0052] 图1为本发明同时去除烟气中SOx和NOx并生产氮磷钾(NPK)复合肥料的系统的示意图;其中1SO2钢瓶;2NO钢瓶;3流量计;4流量计;5气体缓冲罐;6氧化吸收反应器;7搅拌器;8加热器;9在线pH监测仪;10在线温度监测仪;11除雾器;12除尘器;13在线烟气分析仪;14NPK复合肥料生产设备;15废液储罐;16;NPK复合肥料储罐。

具体实施方式

[0053] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0054] 实施例1

[0055] 本发明的装置为：包括氧化吸收反应器6，氧化吸收反应器6外部安装了加热器8，内部安装了搅拌器7，并安装了在线pH监测仪9、在线温度监测仪10和在线烟气分析仪13；所述的氧化吸收反应器6，其底部设有吸收液出口，并连接NPK复合肥料生产系统14；所述的氧化吸收反应器6与气体缓冲罐5连接；所述的气体缓冲罐5顶部设有烟气入口和缓冲气体出口，烟气通过烟气入口进入气体缓冲罐5，缓冲气体出口连接氧化吸收反应器6。

[0056] 具体反应过程中：配置的氧化吸收反应液注入氧化吸收反应器6中，气体钢瓶中的气体引入气体缓冲罐5中经充分混合的烟气通入氧化氧化吸收反应器6中，由加热器8调整氧化吸收反应液的温度，在线pH监测仪9监控氧化吸收反应液的pH，在线温度监测仪10控制温度，氧化吸收反应器中逸出的气体由在线烟气分析仪13进行测定，烟气中的SOx和NOx在氧化吸收反应器中被P4与氧气反应产生的臭氧氧化，被水吸收，生成磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐，进而形成NPK复合肥料的原浆液(液体化肥)，然后进入NPK复合肥料蒸发结晶生产系统14，生成固体复合肥料。

[0057] 实施例2

[0058] (1)准备1L新鲜的去离子水，注入1L布氏烧瓶中，加入的水、黄磷、钾源KCL的质量百分数分别为95％、1％、4％以制备氧化吸收反应液，烧瓶内安置好pH计和温度计并密封好。控制乳液温度为55℃，搅拌器的搅拌速度为1083转/分，进入烧瓶中的气体和反应后逸出的气体由烟气分析仪测定。

[0059] (2)控制进入烧瓶中的气体流速为0.3至0.6毫升/分钟，NO浓度为500ppm。

[0060] 在本实施例中，NOx去除率大于90％。通过离子色谱仪、拉曼光谱仪(RAMAN)和X射线衍射分析仪(XRD)测定，最后的反应产物为NPK复合肥料的主要成分(质量比1:1:4硫酸钾、硝酸钾和氯化钾)。

[0061] 实施例3

[0062] (1)准备1L新鲜的去离子水，注入1L布氏烧瓶中，加入的水、黄磷、钾源KCO_3的质量百分数分别为70％、10％、20％以制备氧化吸收反应液，烧瓶内安置好pH计和温度计并密封好。控制乳液温度为55℃，搅拌器的搅拌速度为1083转/分，进入烧瓶中的气体和反应后逸出的气体由烟气分析仪测定。

[0063] (2)控制进入烧瓶中的气体流速为0.3至0.6毫升/分钟，NO浓度为500ppm，SO_2浓度为2700ppm。

[0064] 在本实施例中，NOx去除率为高于90％，SO_2的去除率为100％。通过离子色谱仪、拉曼光谱仪(RAMAN)和X射线衍射分析仪(XRD)测定，最后的反应产物为NPK复合肥料的主要成分，(质量比1:1:20硫酸钾、硝酸钾和氯化钾)。

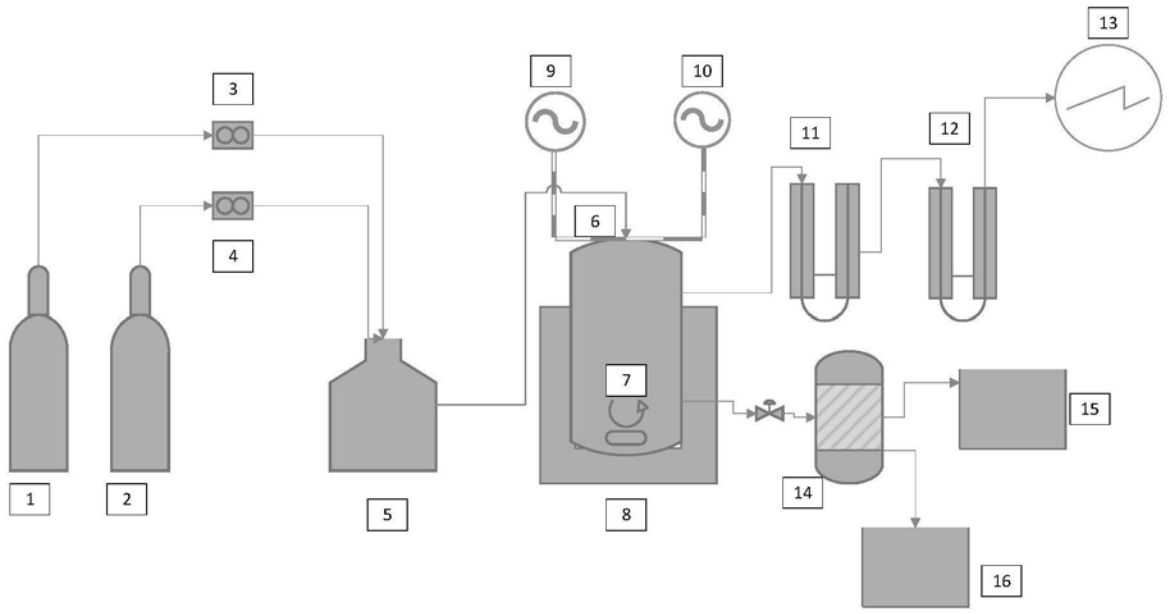


图1