

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B01D 53/56 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510061120.3

[43] 公开日 2006年5月10日

[11] 公开号 CN 1768902A

[22] 申请日 2005.10.14

[21] 申请号 200510061120.3

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号

[72] 发明人 岑可法 周俊虎 王智化 刘建忠  
杨卫娟 程 军 周志军 黄镇宇

[74] 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司  
代理人 唐银益

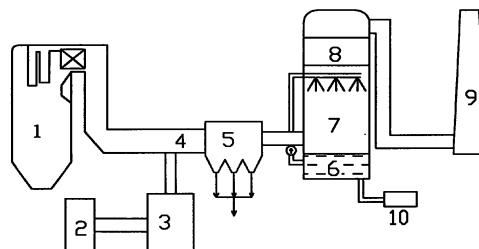
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

### [54] 发明名称

锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种环境保护技术领域，旨在提供一种锅炉烟气脱硝方法。本发明提供的方法包括在温度范围为 110 ~ 150℃ 的锅炉烟道低温段喷入臭氧 O<sub>3</sub>，将锅炉烟气中一氧化氮 NO 氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物 NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub> 或 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，然后使用碱液水洗锅炉烟气，脱除烟气中的氮氧化物。与其它脱硝方法相比，该方法脱硝效率高，成本低，无二次污染，同时结合碱液吸收可以达到 80% 以上的脱硝效果。同时与锅炉燃烧情况无关，炉型、煤种适应性广，可适用于煤粉锅炉、垃圾焚烧炉等各种锅炉燃烧设备。



1、一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法，包括以下步骤：

(1) 在温度范围为 110~150℃ 的锅炉烟道低温段喷入臭氧  $O_3$ ，将锅炉烟气中一氧化氮  $NO$  氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物  $NO_2$ 、 $NO_3$  或  $N_2O_5$ ，反应时间至少为 0.5 秒；

(2) 使用碱液水洗经过上一步骤处理的锅炉烟气，脱除烟气中的氮氧化物。

2、根据权利要求 1 所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法，其特征在于，在锅炉烟道低温段喷入臭氧时，臭氧的喷入点位置可以在烟道除尘器之前或在烟道除尘器之后。

3、根据权利要求 1 所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法，其特征在于，喷入的臭氧  $O_3$  与锅炉烟气中一氧化氮  $NO$  的摩尔质量比例为 0.5~1.5。

4、根据权利要求 1 所述的锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法，其特征在于，所述水洗用的碱液为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙水溶液其中至少一种。

## 锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法

### 技术领域

本发明涉及环境保护技术领域，具体涉及到一种锅炉烟气脱硝方法，适用于燃煤、燃油锅炉和工业窑炉。

### 背景技术

能源利用过程中产生的  $\text{NO}_x$  是继  $\text{SO}_2$  之后亟待治理的重要大气污染物之一，在锅炉脱硝技术方面，可以分为以下两类：燃烧过程中脱硝和烟气脱硝，燃烧过程中脱硝包括燃烧调整，空气分级，再燃，低  $\text{NO}_x$  燃烧器，OFA 等技术等，可以取得较好的减排效果，但脱除效率不超过 50%；烟气脱硝技术目前比较成熟的技术为选择性非催化（SNCR）和选择性催化（SCR）技术，利用氨基还原剂如氨气、氨水、尿素等在一定条件下将  $\text{NO}_x$  还原成为  $\text{N}_2$ ，SNCR 技术在 800-1200℃ 的温度范围内进行，脱硝效率为 40-50% 左右；SCR 技术在 250-600℃ 催化剂存在的条件下进行，脱硝效率可达到 80% 甚至 90% 以上，是目前商业化运行中脱硝效率最高的一种脱硝技术，但投资与运行成本也非常昂贵，距最新统计，综合美国 45 座 SCR 应用实例，其初期投资成本在 60~150\$/kW，催化剂寿命在 14000~32000 小时，并且我国电站多采用高灰煤，煤灰含量高达 20~30%，而国外往往只有 10% 左右，这样势必造成催化剂寿命的下降，而催化剂成本占初期投资的 1/3 左右，可见其运行费用也非常昂贵，目前只有美国、德国、日本等国家采用。

随着环保要求的不断提高，对  $\text{NO}_x$  排放的限制也将日趋严格，国内电厂如果在引入湿法烟气脱硫基础上再引入 SCR 技术，投资与运行费用将无法承受，并且可能已无场地布置。

### 发明内容

针对现有技术存在的不足，本发明的目的是提供一种锅炉烟气臭氧氧

化脱硝方法。

本发明采用的技术方案为一种锅炉烟气脱硝方法，其步骤为：

(1) 在温度范围为 110~150℃ 的锅炉烟道低温段喷入臭氧  $O_3$ ，将锅炉烟气中一氧化氮  $NO$  氧化成为易溶于水的高价态氮氧化物  $NO_2$ 、 $NO_3$  或  $N_2O_5$ ，反应时间至少为 0.5 秒；

(2) 使用碱液水洗经过上一步骤处理的锅炉烟气，脱除烟气中的氮氧化物。

作为本发明的一种改进，在锅炉烟道低温段喷入臭氧时，臭氧的喷入点位置可以在烟道除尘器之前或在烟道除尘器之后。

作为本发明的一种改进，喷入的臭氧  $O_3$  与锅炉烟气中一氧化氮  $NO$  的摩尔质量比例为 0.5~1.5。

作为本发明的一种改进，所述水洗用的碱液为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙水溶液其中至少一种。

本发明的有益效果为：该方法立足与提供一种低成本，高效率的低  $NO_x$  技术，采用  $O_3$  将烟气中占  $NO_x$  95% 以上的  $NO$  氧化成高价态的  $NO_2$ 、 $NO_3$  或  $N_2O_5$ ， $NO$  不溶与水，而  $NO_2$ 、 $NO_3$  或  $N_2O_5$  与水反应生成  $HNO_3$ ，溶解能力大大提高，同时结合碱液吸收可以达到 80% 以上的脱硝效果，而其初期投资估计只有 SCR 技术的 2/3~1/2 左右。同时  $O_3$  具有自分解性，分解产物为无毒的  $O_2$ ，无二次污染。与其它脱硝方法相比，该方法脱硝效率高，成本低，与锅炉燃烧情况无关，炉型、煤种适应性广，可适用于煤粉锅炉、垃圾焚烧炉等各种锅炉燃烧设备。

## 附图说明

图 1 是一种锅炉烟气臭氧氧化湿法洗涤含尘布置方案

图 2 是一种锅炉烟气臭氧氧化湿法洗涤不含尘布置方案

图 3 是结合水膜除尘器的布置方案

## 具体实施方式

锅炉烟气排放的  $NO_x$  中， $NO$  占 95% 以上，其它为  $NO_2$ 、 $N_2O$  等， $NO$

不溶于水，是难于处理的气态污染物质之一，而高价态的  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  可以与水反应生成  $\text{HNO}_3$ ，极易被湿法洗涤装置脱除。臭氧是一种强氧化剂，除铂、金、铍、氟以外，臭氧几乎可与元素周期表中的所有元素反应，通过在锅炉烟道  $110\sim 150^\circ\text{C}$  温度区间喷入臭氧， $\text{O}_3/\text{NO}$  摩尔比例取  $0.5\sim 1.5$ ，反应时间至少为 0.5 秒，可以将  $\text{NO}$  氧化为易溶于水的高价态氮氧化物。然后通过湿法洗涤塔进行脱除，如果已配备石灰石/石膏湿法烟气脱硫设备，或者水膜除尘器，可与该方法进行整合。

下面结合附图和具体实施例进一步详细描述本发明。

本发明的具体实施例 1 是空气静电除尘器之前含尘布置，实施方式如图 1。

将臭氧喷入静电除尘器之前的含尘环境，空气经干燥净化后送入制氧装置，产生的氧气送入臭氧发生装置以制备高浓度臭氧，臭氧经网格状多孔喷射装置喷入烟道，位置在空气预热器后静电除尘器前，烟道温度为  $150^\circ\text{C}$ ，控制反应时间至少为 0.5 秒。富含臭氧的管道及网格喷口沿途需采用水冷冷却，臭氧发生器出口与喷口之间距离尽可能短，臭氧送入量根据烟气成分中实测  $\text{NO}$  浓度，按  $\text{O}_3/\text{NO}$  摩尔比 1.5 动态调整。烟气经过静电除尘器后进入湿法洗涤塔，将  $\text{NO}_x$  溶解吸收，利用碱液中和生成稳定硝酸盐类，水洗用的碱液为氢氧化钠，也可以是氢氧化钾或氢氧化钙水溶液。吸收液循环利用，硝酸盐类浓缩结晶后处理，烟气经洗涤塔、除雾器后送入烟囱。图中 1 为锅炉炉膛；2 为干燥过滤制氧装置；3 为臭氧发生装置；4 为尾部烟道；5 为静电除尘器；6 为储液槽；7 为洗涤塔；8 为除雾器；9 为烟囱；10 为硝酸盐浓缩结晶装置。

本发明的具体实施例 2、具体实施例 3 中  $\text{O}_3$  喷入点烟道温度分别为  $110^\circ\text{C}$  和  $130^\circ\text{C}$ ，控制反应时间至少为 0.5 秒；臭氧送入量根据烟气成分中实测  $\text{NO}$  浓度， $\text{O}_3/\text{NO}$  摩尔比分别按 0.5 和 1.0 动态调整。其他步骤与具体实施例 1 相同。

具体实施例 4 为静电除尘器之后无尘布置，实施方式如图 2。将臭氧喷入静电除尘器后的无尘环境，将臭氧送入电除尘器之后  $110^\circ\text{C}$  的无尘烟气环境，臭氧喷入量根据烟气  $\text{NO}_x$  浓度，按  $\text{O}_3/\text{NO}$  摩尔比 1.0 动态调整，喷入

点位置保证距洗涤塔入口 0.5s 以上停留时间。图中 11 为锅炉炉膛；12 为干燥过滤制氧装置；13 为臭氧发生装置；14 为尾部烟道；15 为静电除尘器；16 为储液槽；17 为洗涤塔；18 为除雾器；19 为烟囱；20 为硝酸盐浓缩结晶装置。其他步骤与具体实施例 1 相同。

具体实施例 4 为结合水膜除尘器的布置，实施方案如图 3 所示。该方案适用于已配有湿式水膜除尘器场合。降臭氧送入水膜除尘器前的 150℃ 含尘烟气，送入量根据烟气实际 NO 浓度按  $O_3/NO$  摩尔比 1.0 动态调整，送入位置距水膜除尘器入口按停留时间 0.5s 上推。水膜除尘器起湿法洗涤塔的作用。图中 21 为锅炉炉膛；22 为干燥过滤制氧装置；23 为臭氧发生装置；24 为尾部烟道；25 为洗涤塔；26 为除雾器；27 为烟囱。其他步骤与具体实施例 1 相同。

最后，还需要注意的是，以上列举的仅是本发明的具体实施例。显然，本发明不限于以上实施例，还可以有许多变形。

本发明可用其他的不违背本发明的精神和主要特征的具体形式来概述。因此，无论从哪一点来看，本发明的上述实施方案都只能认为是对本发明的说明而不能限制本发明，权利要求书指出了本发明的范围，而上述的说明并未指出本发明的范围，因此，在与本发明的权利要求书相当的含义和范围内的任何改变，都应认为是包括在权利要求书的范围内。

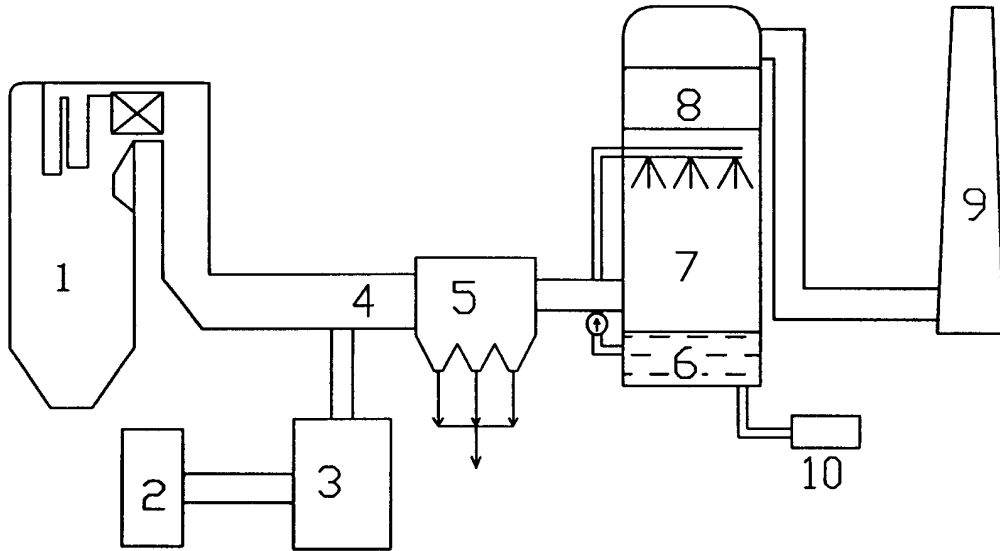


图1

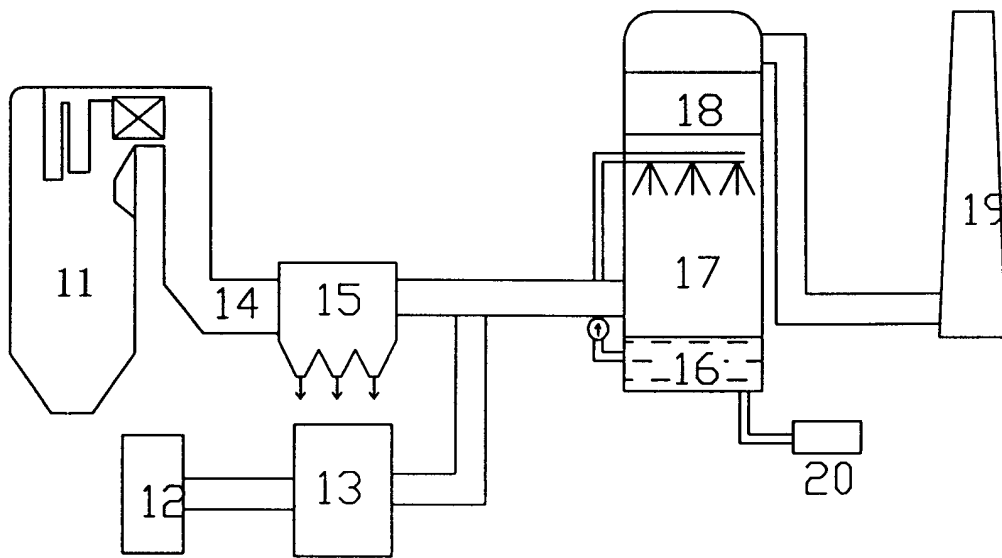


图2

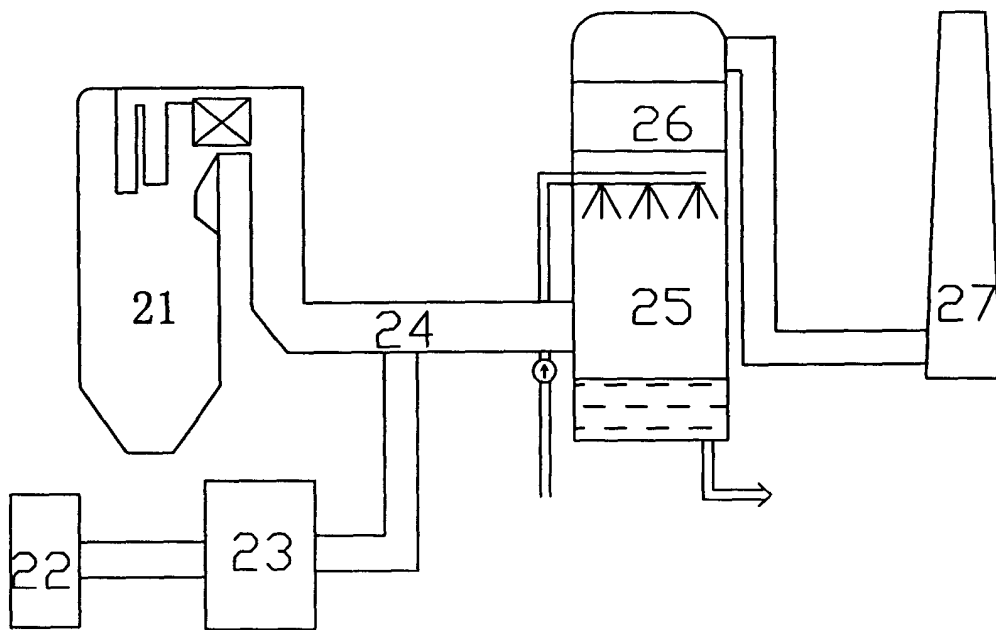


图3