



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109126417 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201810863109.6

*B01D 53/60*(2006.01)

(22)申请日 2018.08.01

(71)申请人 深圳前海中盛环保科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市福田区深南大道6017号都市阳光名苑1座29C

(72)发明人 史磊 周从章 樊振江 王卫强

李龙博 刘武 张瑞超

(74)专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理

有限公司 44414

代理人 张全文

(51)Int.Cl.

*B01D 53/75*(2006.01)

*B01D 53/76*(2006.01)

*B01D 53/81*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

工业烟气同步脱硫脱硝的方法

(57)摘要

本发明涉及烟气脱硫脱硝技术领域,具体提供一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,至少包括以下步骤:步骤S01.将经过降温、除尘及增湿处理的工业烟气与臭氧进行混合,使所述工业烟气中的一氧化氮转化为高价态氮氧化物;步骤S02.对离子交换塔内的阴离子离子交换纤维进行加湿处理,随后通入经步骤S01处理的工业烟气,使所述工业烟气中的二氧化硫、高价态氮氧化物与所述阴离子离子交换纤维发生离子交换而被吸附,获得达到排放标准的气体。本发明的方法能够实现同步对二氧化硫、氮氧化物进行脱除,且二氧化硫和氮氧化物的脱除率均达到99.0%以上,最终排出的烟气中,二氧化硫和氮氧化物远低于国家排放标准,适合用于工业烟气的处理。

1. 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S01. 将经过降温、除尘及增湿处理的工业烟气与臭氧进行混合,使所述工业烟气中的一氧化氮被氧化为高价态氮氧化物;

步骤S02. 对离子交换塔内的阴离子离子交换纤维进行加湿处理,随后通入经步骤S01处理的工业烟气,使所述工业烟气中的二氧化硫、高价态氮氧化物与所述阴离子离子交换纤维发生离子交换而被吸附,获得达到排放标准的气体。

2. 如权利要求1所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,步骤S01中,所述臭氧与所述一氧化氮的摩尔比值为3.25~0.95。

3. 如权利要求1所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,步骤S01中,增湿处理后的工业烟气相对湿度为50~80%。

4. 如权利要求1~3任一项所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,步骤S01中,降温处理后的工业烟气温度为50~90℃。

5. 如权利要求1所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,所述高价态氮氧化物为 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ 中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,所述阴离子离子交换纤维含有季氨基官能团或仲胺基官能团。

7. 如权利要求6所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,所述阴离子离子交换纤维的形态为短丝、毛线或无纺布状。

8. 如权利要求1所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,还包括以再生剂对经步骤S02处理后的阴离子离子交换纤维进行再生的过程。

9. 如权利要求8所述的工业烟气同步脱硫脱硝的方法,其特征在于,所述再生剂为碳酸钠、氢氧化钠中的任一种。

## 工业烟气同步脱硫脱硝的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于烟气脱硫脱硝技术领域,具体涉及一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法。

### 背景技术

[0002] 工业烟气主要是指工业锅炉的燃烧产生的烟气和粉尘。我国是以燃煤为主的能源结构国家,随着我国经济的快速发展,排放的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>) 占总排放量的60%以上。随着SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>排放量的增加,我国出现酸雨的速度也异常迅速,严重的酸性降水和脆弱的生态系统使我国经济受到了严重的损失,每年仅酸雨污染给森林和农作物造成的直接经济损失已经高达几百亿人民币。因此,大幅度的降低SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>的排放以减少污染已经迫在眉睫。

[0003] 目前,国内外广泛使用的脱硫脱硝技术主要是烟气脱硫技术和烟气脱硝技术相结合。其中,烟气脱硫处理技术主要有以下三种:干法脱硫技术、半干法脱硫技术和湿法脱硫技术。所谓的干法脱硫技术是指利用粉状或颗粒状的吸附剂对烟气中的二氧化硫进行一定程度吸收,其好处在于处理比较便捷、成本低,而且不会对水体造成污染,此外,还有利于烟气的排放,但是这种干法脱硫技术的脱硫效率较低。半干法脱硫处理技术则是指通过在粉末或者颗粒状的二氧化硫吸附剂中加入一定量的水分,对其进行一定程度的增湿,从而提高其脱硫效率。干法/半干法烟气脱硫技术的副产品(脱硫灰)与粉煤灰在理化性质上的不同,使其只能得到低级的利用。湿法烟气脱硫技术处理是指在进行烟气处理的时候,采用石膏浆或者其他液体吸收的方法,实现对烟气进行脱硫,这种方法具有脱硫效率高、吸附剂利用率高等优点。根据碱性吸附剂的不同,又可以细分为石灰石-石膏湿法、氧化镁法及氨法等。石灰石-石膏湿法会定期排放高浓度氯离子废水;氧化镁法排放的废水中,镁离子的浓度会很高,这都导致工艺流程较长,系统阻力较大,废水难处理,投资运行费用高等问题。氨法脱硫工艺,由于氨容易挥发,会产生大量的气溶胶,不但形成严重的二次污染,也使得氨法脱硫的运行成本明显上升。

[0004] 烟气脱硝技术主要为选择性催化还原法(SCR)和选择性非催化还原法(SNCR)。其中,选择性催化还原法脱硝反应温度为250~450℃,脱硝效率可以达到70~90%,该项技术成熟可靠,目前在全球范围内,尤其是发达国家应用广泛,但该工艺设备投资大,需要预处理烟气,催化剂昂贵且使用寿命短,同时存在氨泄漏、设备易腐蚀等问题。选择性非催化还原温度区域为870~1200℃,脱硝效率低于50%,其缺点是设备投资大,需要预处理烟气,废气的升温成本高,并且存在设备腐蚀等问题。

### 发明内容

[0005] 针对目前工业烟气脱硫脱硝存在的脱硫脱硝需要分步处理,且成本高、易出现二次污染等问题,本发明提供一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,至少包括以下步骤:

[0008] 步骤S01.将经过降温、除尘及增湿处理的工业烟气与臭氧进行混合,使所述工业烟气中的一氧化氮被氧化成高价态氮氧化物;

[0009] 步骤S02.对离子交换塔内的阴离子离子交换纤维进行加湿处理,随后通入经步骤S01处理的工业烟气,使所述工业烟气中的二氧化硫、高价态氮氧化物与所述阴离子离子交换纤维发生离子交换,获得达到排放标准的气体。

[0010] 本发明的有益效果为:

[0011] 相对于现有技术,本发明工业烟气同步脱硫脱硝的方法,先通过臭氧将湿润的工业烟气中的氮氧化物进行氧化,使得其中的氮氧化物变成高价态氮氧化物,实现在湿润的阴离子离子交换纤维同步对二氧化硫、高价态氮氧化物进行去除,且二氧化硫和氮氧化物的脱除率均达到99.0%以上;排出的烟气中,二氧化硫和氮氧化物远低于有关国家排放标准。此外,本方法工艺简单、稳定达标、处理成本低、且不会造成二次污染。

### 具体实施方式

[0012] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0013] 本发明实例提供一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,本方法至少包括以下步骤:

[0014] 步骤S01.将经过降温、除尘及增湿处理的工业烟气与臭氧进行混合,使所述工业烟气中的一氧化氮被氧化成高价态氮氧化物;

[0015] 步骤S02.对离子交换塔内的阴离子离子交换纤维进行加湿处理,随后通入经步骤S01处理的工业烟气,使所述工业烟气中的二氧化硫、高价态氮氧化物与所述阴离子离子交换纤维发生离子交换,获得达到排放标准的气体。

[0016] 下面对本发明的技术方案做进一步的详细解释。

[0017] 步骤S01中,对工业烟气进行降温、除尘和增湿处理时,可将工业烟气通入预处理设备中,将工业烟气的温度降低至50~90℃,通过降至该温度范围内以达到阴离子离子交换纤维的最佳使用条件。除尘的目的主要是去除工业烟气中存在的微小粉尘颗粒,避免其在后续脱硫脱硝过程中对脱硫脱硝效果的影响。

[0018] 优选地,增湿处理时,使得工业烟气的相对湿度达到50~80%。在该相对湿度下,与臭氧进行混合时,便于臭氧对氮氧化物(主要是一氧化氮)进行氧化,氧化率达到98%以上,从而获得高价态的氮氧化物。在本发明中,高价态氮氧化物为 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ 中的至少一种。臭氧将氮氧化物(主要是一氧化氮)氧化成高价态的氮氧化物,从而可以保证工业烟气中二氧化硫、氮氧化物在后续处理时可以同时被去除,达到节省脱硫脱硝的工艺周期、减少脱硫脱硝的设备投入量、降低处理成本的效果。此外,在臭氧与工业烟气混合过程中,同样存在部分或者全部的二氧化硫氧化成三氧化硫。

[0019] 优选地,所述臭氧与所述工业烟气中一氧化氮的摩尔比值为3.25~0.95。在该比例下结合前述的相对湿度、温度等条件,臭氧能够使98%以上的氮氧化物(主要是一氧化氮)转变成高价态氮氧化物,从而提高氮氧化物的脱除率。通过臭氧的氧化处理,使得氮氧化物转变成可以被去除的气体,而且臭氧被还原,臭氧投入量过多,残余未参加反应的臭氧

排出量大,会对周围环境有影响,而如果臭氧投入量少,则无法将98%以上的氮氧化物进行氧化,会使得二次污染物的排放量增多。

[0020] 上述步骤S02的处理过程中,一般在离子交换塔中进行,优选地,可以采用若干个离子交换塔进行处理。具体需要将阴离子离子交换纤维填装于离子交换塔中,并对阴离子离子交换纤维进行加湿处理,以提高阴离子离子交换纤维对工业烟气的吸附速率。经过离子交换,烟气中的二氧化硫、高价态氮氧化物留在阴离子离子交换纤维上,从而获得达到排放标准的气体(烟气)。

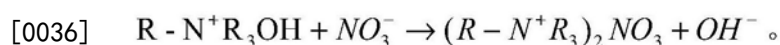
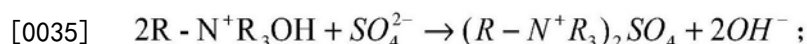
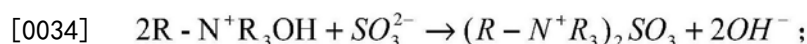
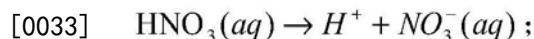
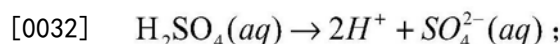
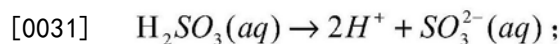
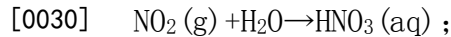
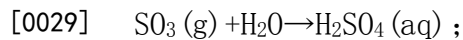
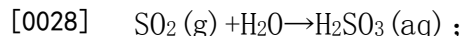
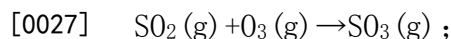
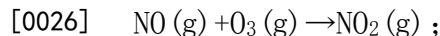
[0021] 优选地,所述阴离子离子交换纤维含有季氨基(-NR<sub>3</sub>OH)官能团或仲胺基(R≡NH<sub>2</sub>)官能团。含有季氨基官能团的阴离子离子交换纤维,其呈强碱性,交换容量达到3.5~4.0mmol/g,对二氧化硫及高价态氮氧化物具有良好的吸附交换作用;而含有仲胺基官能团的阴离子离子交换纤维则呈弱碱性,其交换容量达到5.0~7.0mmol/g,同样具有良好的吸附交换作用。

[0022] 上述阴离子离子交换纤维的基体优选聚丙烯纤维或聚丙烯腈纤维,这几类纤维具有优异的化学稳定性,不易被氧化。通过辐照接枝或者化学接枝的方式,获得含有季氨基官能团或仲胺基官能团的阴离子离子交换纤维。

[0023] 优选地,本发明获得的阴离子离子交换纤维的形态为短丝、毛线或无纺布形态,这种几种形态的阴离子离子交换纤维,具有较大的比表面积,有利于增大交换的接触面积,从而提高交换效率。

[0024] 上述离子交换塔中的阴离子离子交换纤维,在工业烟气交换后,会达到吸附饱和的状态,此时检测交换塔的出气口排出的气体,当发现二氧化硫、氮氧化物的排出量超标时,需要更换新的阴离子离子交换纤维。而由于阴离子离子交换纤维具有可再生性,可以对阴离子离子交换纤维进行循环利用,因此,步骤S02后还包括对阴离子离子交换纤维进行再生处理,其具体过程是采用再生剂对吸附饱和的阴离子离子交换纤维进行再生。

[0025] 本发明方法从臭氧氧化至阴离子离子交换纤维吸附的过程中,发生如下的化学反应:



[0037] 由此可以有效去除工业烟气中的二氧化硫和氮氧化物,并且二氧化硫和氮氧化物的脱除率均达到99.0%以上,排出量远低于国家排放标准。

[0038] 为更有效的说明本发明的技术方案,下面通过多个具体实施例说明本发明的技术方案。

[0039] 实施例1

[0040] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,具体涉及的某工厂产生的烟气成分中,二氧化硫的含量为1000~3000mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物含量为300~1000mg/m<sup>3</sup>。该同步脱硫脱硝方法包括以下步骤:

[0041] (1).称取100g阴离子离子交换纤维,将该阴离子离子交换纤维加湿至含水率为50%,装填入离子交换柱;

[0042] (2).对上述工业烟气降温至60℃,并经过预处理室除尘处理和增湿处理,使得工业烟气的相对湿度为75%;

[0043] (3).通过增压泵增压,将步骤(2)处理后的工业烟气以54L/h的流量注入混气室,通入臭氧进行反应,控制臭氧与一氧化氮的摩尔比值为1.35;

[0044] (4).将步骤(3)处理后的工业烟气通入步骤(1)处理得到的离子交换柱中,通过连续监测出口气体成分实现脱除二氧化硫和氮氧化物,处理烟气总量450L,离子交换纤维对工业烟气中二氧化硫与氮氧化物的吸附情况如表1所示。

[0045] 表1实施例1处理后工业烟气中SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>的吸附情况(单位:mg/m<sup>3</sup>)

[0046]

采样位置	二氧化硫	氮氧化物
进气	2806	636
出气	8.6	2.1
脱除率	99.7%	99.7%

[0047] 由表1可知,本实施例1的处理方法对二氧化硫的脱除率达到99.7%,对氮氧化物的脱除率达到99.7%,两者的排放浓度分别为8.6mg/m<sup>3</sup>、2.1mg/m<sup>3</sup>,远低于国家排放标准。

[0048] 实施例2

[0049] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,具体涉及的某工厂产生的烟气成分中,二氧化硫的含量为1000~3000mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物含量为300~1000mg/m<sup>3</sup>。该同步脱硫脱硝方法包括以下步骤:

[0050] (1).称取1.5kg阴离子离子交换纤维,将该阴离子离子交换纤维加湿至含水率为50%,装填入离子交换柱;

[0051] (2).对上述工业烟气降温至60℃,并经过预处理室除尘处理和增湿处理,使得工业烟气的相对湿度为75%;

[0052] (3).通过增压泵增压,将步骤(2)处理后的工业烟气以3.2m<sup>3</sup>/h的流量注入混气室,通入臭氧进行反应,控制臭氧与一氧化氮的摩尔比值为1.54;

[0053] (4).将步骤(3)处理后的工业烟气通入步骤(1)处理得到的离子交换柱中,通过连续监测出口气体成分实现脱除二氧化硫和氮氧化物,处理烟气总量450m<sup>3</sup>,离子交换纤维对工业烟气中二氧化硫与氮氧化物的吸附情况如表2所示。

[0054] 表2实施例2处理后工业烟气中SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>的吸附情况(单位:mg/m<sup>3</sup>)

[0055]

采样位置	二氧化硫	氮氧化物
------	------	------

进气	1808	355
出气	12.6	1.2
脱除率	99.3%	99.7%

[0056] 由表2可知,本实施例2的处理方法对二氧化硫的脱除率达到99.3%,对氮氧化物的脱除率达到99.7%,两者的排放浓度分别为12.6mg/m<sup>3</sup>、1.2mg/m<sup>3</sup>,远低于国家排放标准。

[0057] 实施例3

[0058] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,具体涉及的某工厂产生的烟气成分中,二氧化硫的含量为1000~3000mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物含量为300~1000mg/m<sup>3</sup>。该同步脱硫脱硝方法包括以下步骤:

[0059] (1).称取100g阴离子离子交换纤维,将该阴离子离子交换纤维装填入离子交换柱;

[0060] (2).对上述工业烟气降温至60℃,并经过预处理室除尘处理和增湿处理,使得工业烟气的相对湿度为75%;

[0061] (3).通过增压泵增压,将步骤(2)处理后的工业烟气以54L/h的流量注入混气室,通入臭氧进行反应,控制臭氧与一氧化氮的摩尔比值为1.35;

[0062] (4).将步骤(3)处理后的工业烟气通入步骤(1)处理得到的离子交换柱中,通过连续监测出口气体成分实现脱除二氧化硫和氮氧化物,处理烟气总量450L,离子交换纤维对工业烟气中二氧化硫与氮氧化物的吸附情况如表3所示。

[0063] 表3实施例3处理后工业烟气中SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>的吸附情况(单位:mg/m<sup>3</sup>)

[0064]

采样位置	二氧化硫	氮氧化物
进气	1945	370
出气	255	72.0
脱除率	86.9%	80.5%

[0065] 由表3可知,本实施例3未对阴离子离子交换纤维进行加湿处理,对二氧化硫的脱除率达到86.9%,对氮氧化物的脱除率达到80.5%,两者的排放浓度分别为255mg/m<sup>3</sup>、72mg/m<sup>3</sup>,相对于实施例1出气中两者的浓度明显升高。

[0066] 实施例4

[0067] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,具体涉及的某工厂产生的烟气成分中,二氧化硫的含量为1000~3000mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物含量为300~1000mg/m<sup>3</sup>。该同步脱硫脱硝方法包括以下步骤:

[0068] (1).称取1.5kg阴离子离子交换纤维,将该阴离子离子交换纤维加湿至含水率为50%,装填入离子交换柱;

[0069] (2).对上述工业烟气降温至60℃,并经过预处理室除尘处理;

[0070] (3).通过增压泵增压,将步骤(2)处理后的工业烟气以3.2m<sup>3</sup>/h的流量注入混气室,通入臭氧进行反应,控制臭氧与一氧化氮的摩尔比值为1.54;

[0071] (4).将步骤(3)处理后的工业烟气通入步骤(1)处理得到的离子交换柱中,通过连续监测出口气体成分实现脱除二氧化硫和氮氧化物,处理烟气总量450m<sup>3</sup>,离子交换纤维对工业烟气中二氧化硫与氮氧化物的吸附情况如表4所示。

[0072] 表4实施例4处理后工业烟气中SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>的吸附情况(单位:mg/m<sup>3</sup>)

[0073]	采样位置	二氧化硫	氮氧化物
	进气	1905	423
[0074]	出气	196	64
	脱除率	89.7%	84.9%

[0075] 由表4可知,本实施例4未对工业烟气进行增湿处理,对二氧化硫的脱除率达到89.7%,对氮氧化物的脱除率达到84.9%,两者的排放浓度分别为196mg/m<sup>3</sup>、64mg/m<sup>3</sup>,相对于实施例2出气中两者的浓度明显升高。

[0076] 实施例5

[0077] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,具体涉及的某工厂产生的烟气成分中,二氧化硫的含量为1000~3000mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物含量为300~1000mg/m<sup>3</sup>。该同步脱硫脱硝方法包括以下步骤:

[0078] (1).称取1.5kg阴离子离子交换纤维,将该阴离子离子交换纤维装填入离子交换柱;

[0079] (2).对上述工业烟气降温至60℃,并经过预处理室除尘处理;

[0080] (3).通过增压泵增压,将步骤(2)处理后的工业烟气以3.2m<sup>3</sup>/h的流量注入混气室,通入臭氧进行反应,控制臭氧与一氧化氮的摩尔比值为1.54;

[0081] (4).将步骤(3)处理后的工业烟气通入步骤(1)处理得到的离子交换柱中,通过连续监测出口气体成分实现脱除二氧化硫和氮氧化物,处理烟气总量450m<sup>3</sup>,离子交换纤维对工业烟气中二氧化硫与氮氧化物的吸附情况如表5所示。

[0082] 表5实施例5处理后工业烟气中SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>的吸附情况(单位:mg/m<sup>3</sup>)

[0083]

采样位置	二氧化硫	氮氧化物
进气	1808	308
出气	1576	284
脱除率	12.8%	7.8%

[0084] 由表5可知,本实施例5的处理方法对二氧化硫的脱除率达到12.8%,对氮氧化物的脱除率达到7.8%,两者的排放量分别为1576mg/m<sup>3</sup>、284mg/m<sup>3</sup>,在工业烟气不增湿且阴离子离子交换纤维不加湿的条件下,阴离子离子交换纤维对两者的脱除效率很低。

[0085] 实施例6

[0086] 一种工业烟气同步脱硫脱硝的方法,具体涉及的某工厂产生的烟气成分中,二氧化硫的含量为1000~3000mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物含量为300~1000mg/m<sup>3</sup>。该同步脱硫脱硝方法包括以下步骤:

[0087] (1).称取1.5kg阴离子离子交换纤维,将该阴离子离子交换纤维加湿至含水率为50%,装填入离子交换柱;

[0088] (2).对上述工业烟气降温至60℃,并经过预处理室除尘和增湿处理,使得工业烟



气的相对湿度为75%；

[0089] (3).通过增压泵增压,将步骤(2)处理后的工业烟气以 $3.2\text{m}^3/\text{h}$ 的流量注入混气室,通入臭氧进行反应,控制臭氧与工业烟气两者的摩尔比值为1.54;

[0090] (4).将步骤(3)处理后的工业烟气通入步骤(1)处理得到的离子交换柱中,通过连续监测出口气体成分实现脱除二氧化硫和氮氧化物,处理烟气总量 $450\text{m}^3$ ,离子交换纤维对工业烟气中二氧化硫与氮氧化物的吸附情况如表6所示。

[0091] 表6实施例6处理后工业烟气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 的吸附情况(单位: $\text{mg}/\text{m}^3$ )

[0092]

采样位置	二氧化硫	氮氧化物
进气	1856	419
出气	16.5	400
脱除率	99.1%	4.5%

[0093] 由表6可知,本实施例6未加臭氧处理,对二氧化硫的脱除率仍达到99.1%,但对氮氧化物的脱除率仅为4.5%,两者的排放浓度分别为 $16.5\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0094] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包括在本发明的保护范围之内。