



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104941431 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201510303399. 5

B01D 53/60(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 05

(71) 申请人 北京中晶佳镁环境科技股份有限公司

地址 100176 北京市大兴区北京经济技术开发区地盛北街1号北京工业大学软件园30-2号楼

(72) 发明人 童裳慧

(74) 专利代理机构 北京悦成知识产权代理事务所(普通合伙) 11527

代理人 樊耀峰

(51) Int. Cl.

B01D 53/80(2006. 01)

B01D 53/78(2006. 01)

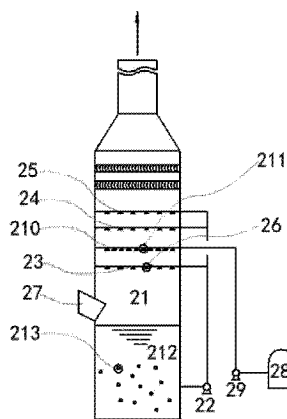
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种脱硫脱硝装置和方法

(57) 摘要

本发明公开了一种脱硫脱硝装置和方法。所述脱硫脱硝装置包括脱硫脱硝设备、浆液循环输送设备和过氧化氢供给设备,所述脱硫脱硝设备内部设有喷淋吸收区、过氧化氢喷雾氧化反应层和浆液存储区,其中,所述过氧化氢喷雾氧化反应层设置在所述喷淋吸收区内。本发明的装置和方法,将镁法脱硫和过氧化氢氧化脱硝进行结合,并对现有技术中的过氧化氢喷雾氧化反应层设置位置进行改进,这样可以使过氧化氢得到最优的激发条件,提高氮氧化物和二氧化硫的脱除率。同时能够降低H₂O₂的注入量,节约成本的同时也避免了H₂O₂过量、高温引发爆炸的危险。此外,本发明的装置和方法相对于现有技术,设备简化,大大降低了脱硫脱硝前期建设投资占地和运行成本。



1. 一种脱硫脱硝装置,其特征在于,包括:
脱硫脱硝设备,其内部设有:
过氧化氢喷雾氧化反应层,用以喷出过氧化氢,该过氧化氢氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫,以形成中间反应产物;
喷淋吸收区,用以喷出脱硫脱硝浆液,该脱硫脱硝浆液与上述中间反应产物和烟气中的部分二氧化硫发生反应,以形成吸收产物;
浆液存储区,用于存储脱硫脱硝浆液,并接收来自喷淋吸收区的吸收产物;
浆液循环输送设备,用于将所述浆液存储区的脱硫脱硝浆液循环输送到所述喷淋吸收区;
过氧化氢供给设备,用于向过氧化氢喷雾氧化反应层供给过氧化氢;
其中,所述过氧化氢喷雾氧化反应层设置在所述喷淋吸收区内。
2. 根据权利要求 1 所述的脱硫脱硝装置,其特征在于,所述喷淋吸收区包括至少两层喷淋吸收层,所述过氧化氢喷雾氧化反应层布置在第一层喷淋吸收层与最后一层喷淋吸收层之间。
3. 根据权利要求 2 所述的脱硫脱硝装置,其特征在于,所述过氧化氢喷雾氧化反应层布置在第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层之间。
4. 根据权利要求 1 所述的脱硫脱硝装置,其特征在于,所述喷淋吸收区包括第一层喷淋吸收层、第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层;第一层喷淋吸收层、第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层从下往上排布;所述过氧化氢喷雾氧化反应层布置在第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层之间或者布置在第二层喷淋吸收层与第三层喷淋吸收层之间。
5. 根据权利要求 4 所述的脱硫脱硝装置,其特征在于,层间布置所述过氧化氢喷雾氧化反应层的相邻的两层喷淋吸收层之间的距离为 2.5 米~3.5 米。
6. 根据权利要求 5 所述的脱硫脱硝装置,其特征在于,层间未布置所述过氧化氢喷雾氧化反应层的相邻的两层喷淋吸收层的间距为 1.5 米~2.2 米。
7. 一种利用权利要求 1-6 任一项所述的脱硫脱硝装置进行脱硫脱硝的方法,其特征在于,包括如下步骤:
脱硫脱硝浆液供给步骤:浆液循环输送设备将浆液存储区的脱硫脱硝浆液循环输送到喷淋吸收区进行喷淋;
过氧化氢供给步骤:由过氧化氢供给设备向过氧化氢喷雾氧化反应层供给过氧化氢;
烟气氧化步骤:过氧化氢喷雾氧化反应层喷出过氧化氢,氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫以形成中间反应产物;所述的中间反应产物包含包括硝酸、亚硝酸和硫酸;
湿法吸收步骤:利用喷淋吸收区喷淋的脱硫脱硝浆液与上述中间反应产物和烟气中的部分二氧化硫发生反应,以形成吸收产物,并落入浆液存储区;
其中,所述的脱硫脱硝浆液含有氧化镁和氢氧化镁;所述的吸收产物包括硫酸镁、亚硫酸镁、硝酸镁和亚硝酸镁。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,过氧化氢喷雾氧化反应层的工艺条件为:温度为 50~80℃,含水率为 10%~13%、相对温度为 30%~40%。
9. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:
浆液存储区加入过氧化氢分解催化剂的步骤:在浆液存储区中加入催化剂以使未激发

反应的过氧化氢反应分解成水和氧气,生成的氧气将亚硝酸镁和亚硫酸镁分别氧化成硝酸镁和硫酸镁。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括将硫酸镁和硝酸镁排出处理的步骤。

一种脱硫脱硝装置和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱硫脱硝装置和方法,尤其是一种脱除烟气中的硫氧化物和氮氧化物的装置和方法。

背景技术

[0002] SO_2 是大气主要污染物之一,是衡量大气是否遭到污染的重要标志。它对人体健康、环境等方面都有巨大的危害,是形成酸雨的主要原因。中国是世界上少数几个以煤为主要能源的国家之一。大量的燃煤导致我国 SO_2 污染及由此引起的酸沉降污染十分严重。我国的 SO_2 污染治理起步较晚,而且现在的形势依然十分严峻。同时, NO_x 排放量保持继续增长的态势,所以 NO_x 的污染治理也已受到国家相关部门的高度重视。国家环境保护部已将控制燃煤锅炉、钢铁烧结球团设备 NO_x 的排放列为继烟气除尘、脱硫之后的第三项污染重点治理工作,并且将标准由之前的 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ (一般地区)、 $200\text{mg}/\text{Nm}^3$ (重点地区) 提高到了 $200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。这促使人们研究、开发高效的同时脱硫脱硝技术,以更有效、更经济地完成烟气污染治理的任务。

[0003] 目前,我国普遍采用的脱硫脱硝技术是湿法烟气脱硫技术 WFGD (钙法居多)+ 选择性催化还原脱硝技术 SCR (或选择性非催化还原脱硝技术 SNCR)。虽然这种技术的脱除污染物效率较高,但是其工艺复杂,控制条件苛刻,投资、运行费用昂贵,中高硫煤适应性差,尤其是脱硝的副产物氮气 N_2 无利用价值,由于存在这些缺点,难以在我国实现大面积工业推广。

[0004] 中国专利申请 CN104258701A 公开了如下一种脱硝工艺:脱硝烟气与脱硝氧化剂先进行氧化反应,采用亚氯酸钠作为脱硝氧化剂,在烟气进入塔内之前进行氧化反应,反应温度在 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 的烟温范围内,且尘含量在 $50 \sim 200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 范围内,这种工艺方法存在氧化剂亚氯酸钠在高温下产生分解、氧化剂失去活性,造成脱硝效率较低的问题。而且,亚氯酸钠与有机物接触能引起爆炸,在使用中具有一定的局限性。同时,因为脱硝效率较低,这一工艺技术满足现有氮氧化物排放标准较难。亚氯酸钠价格超过一万元每吨,即使达到排放标准,其脱硝成本也非常高,大幅增加了企业的脱硫脱硝成本。

[0005] 中国专利申请 CN102327735A 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。中国专利申请 CN103463978A 公开了一种基于 H_2O_2 催化氧化烟气同时脱硫脱硝的装置和方法。两者都利用 H_2O_2 的强氧化性将烟气中的二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 氧化成硫酸和硝酸,其布置方式均是在烟气进口处注入 H_2O_2 ,这种注入方式有以下几方面的缺陷:

[0006] 1、由于 H_2O_2 具有不稳定性,在 120°C 以上,尤其是在 140°C 及以上时会发生无效分解 (强烈分解成 H_2O 和 O_2),失去氧化氮氧化物 (NO_x) 的能力,而大部分烟气在烟道段 (未进入吸收塔前) 的烟气温度恰恰在这个温度范围之内。

[0007] 2、无论是钢厂的烧结机烟气还是燃煤锅炉烟气都含有较多的粉尘, H_2O_2 激发的活性物质羟基自由基遇到粉尘会失去活性,降低氧化效率。

[0008] 3、 H_2O_2 在 50 ~ 70℃,雾化含水率在 10%~ 13%,环境含水量 30%~ 40%的条件下会激发出更多的羟基自由基 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2H$,而烟气进口位置烟温过高且含水量较低,达不到这样的条件,导致 H_2O_2 激发出实质性氧化意义的活性物质羟基自由基 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2H$ 的量大大降低。

[0009] 4、塔外用于脱硝的设备多且复杂,占地面积大,增加了投资、运行成本。

发明内容

[0010] 为了克服现有技术的缺陷,本发明提供一种烟气脱硫脱硝装置和方法,尤其是一种利用脱硫脱硝浆液进行湿法吸收并结合过氧化氢催化氧化技术脱除烟气中的硫氧化物(主要为 SO_2) 和氮氧化物(NO_x) 的方法和装置。本发明的装置和方法尤其适用于燃煤锅炉、钢铁烧结机、球团等含有硫氧化物和氮氧化物烟气的处理,能够使镁法湿法脱硫和 H_2O_2 氧化脱硝技术得到更高效的协同利用,充分发挥镁法湿法脱硫的优势并解决 H_2O_2 发生无效分解、氧化效率低、投资运行成本高等现有 H_2O_2 氧化脱硝技术存在的问题。

[0011] 本发明提供一种脱硫脱硝装置,包括:

[0012] 脱硫脱硝设备,其内部设有:

[0013] 过氧化氢喷雾氧化反应层,用以喷出过氧化氢,该过氧化氢氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫,以形成中间反应产物;

[0014] 喷淋吸收区,用以喷出脱硫脱硝浆液,该脱硫脱硝浆液与上述中间反应产物和烟气中的部分二氧化硫发生反应,以形成吸收产物;

[0015] 浆液存储区,用于存储脱硫脱硝浆液,并接收来自喷淋吸收区的吸收产物;

[0016] 浆液循环输送设备,用于将所述浆液存储区的脱硫脱硝浆液循环输送到所述喷淋吸收区;

[0017] 过氧化氢供给设备,用于向过氧化氢喷雾氧化反应层供给过氧化氢;

[0018] 其中,所述过氧化氢喷雾氧化反应层设置在所述喷淋吸收区内。

[0019] 根据本发明所述的脱硫脱硝装置,优选地,所述喷淋吸收区包括至少两层喷淋吸收层,所述过氧化氢喷雾氧化反应层布置在第一层喷淋吸收层与最后一层喷淋吸收层之间。

[0020] 根据本发明所述的脱硫脱硝装置,优选地,所述过氧化氢喷雾氧化反应层布置在第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层之间。

[0021] 根据本发明所述的脱硫脱硝装置,优选地,所述喷淋吸收区包括第一层喷淋吸收层、第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层;第一层喷淋吸收层、第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层从下往上排布;所述过氧化氢喷雾氧化反应层布置在第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层之间或者布置在第二层喷淋吸收层与第三层喷淋吸收层之间。

[0022] 根据本发明所述的脱硫脱硝装置,优选地,层间布置所述过氧化氢喷雾氧化反应层的相邻的两层喷淋吸收层之间的距离为 2.5 米~ 3.5 米。

[0023] 根据本发明所述的脱硫脱硝装置,优选地,层间未布置所述过氧化氢喷雾氧化反应层的相邻的两层喷淋吸收层的间距为 1.5 米~ 2.2 米。

[0024] 本发明还提供一种利用上述脱硫脱硝装置进行脱硫脱硝的方法,包括如下步骤:

[0025] 脱硫脱硝浆液供给步骤:浆液循环输送设备将浆液存储区的脱硫脱硝浆液循环输

送到喷淋吸收区进行喷淋；

[0026] 过氧化氢供给步骤：由过氧化氢供给设备向过氧化氢喷雾氧化反应层供给过氧化氢；

[0027] 烟气氧化步骤：过氧化氢喷雾氧化反应层喷出过氧化氢，氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫以形成中间反应产物；所述的中间反应产物包括硝酸、亚硝酸和硫酸；

[0028] 湿法吸收步骤：利用喷淋吸收区喷淋的脱硫脱硝浆液与上述中间反应产物和烟气中的部分二氧化硫发生反应，以形成吸收产物，并落入浆液存储区；

[0029] 其中，所述的脱硫脱硝浆液含有氧化镁和氢氧化镁；所述的吸收产物包括硫酸镁、亚硫酸镁、硝酸镁和亚硝酸镁。

[0030] 根据本发明所述的方法，优选地，过氧化氢喷雾氧化反应层的工艺条件为：温度为 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，含水率为 $10\% \sim 13\%$ 、相对温度为 $30\% \sim 40\%$ 。

[0031] 根据本发明所述的方法，优选地，所述方法还包括：

[0032] 浆液存储区加入过氧化氢分解催化剂的步骤：在浆液存储区中加入催化剂以使未激发反应的过氧化氢反应分解成水和氧气，生成的氧气将亚硝酸镁和亚硫酸镁分别氧化成硝酸镁和硫酸镁。

[0033] 根据本发明所述的方法，优选地，所述方法还包括将硫酸镁和硝酸镁排出处理的步骤。

[0034] 本发明的装置和方法，将镁法脱硫和过氧化氢氧化脱硝进行结合，并对现有技术中的过氧化氢喷雾氧化反应层设置位置进行改进，提高了同时进行脱硫脱硝的效果。将过氧化氢喷雾氧化反应层设置在喷淋吸收区内，可以使过氧化氢得到最优的激发条件，产生更多的活性物质。而且，氧化镁是一种活性很高的金属氧化物，更能够激发部分 H_2O_2 产生活性物质羟基自由基，因此，氧化镁的加入不仅提高了脱硫的效率，而且能够对脱硝的效率起到同步促进的作用，这是其他湿法脱硫方式所不能企及的。本发明有效的提高了氮氧化物和二氧化硫的脱除率， SO_2 脱除率可达到 100% ， NO_x 脱除率可达到 80% 以上，同时降低 H_2O_2 的注入量，节约了成本的同时也避免了 H_2O_2 过量、高温引发爆炸的危险。此外，本发明的装置和方法相对于现有技术，设备简化，大大降低了脱硫脱硝前期建设投资占地和运行成本。

附图说明

[0035] 图 1 为比较例 1 的一种现有脱硫脱硝装置的示意图。

[0036] 图 2 为比较例 2（基于图 1 改进的）的脱硫脱硝装置的示意图。

[0037] 图 1 和图 2 中：11 为 H_2O_2 储罐，12 为注射泵，13 为 H_2O_2 喷头，14 为 H_2O_2 催化分解装置，15 为鼓风机，16 为活性物质喷头，17 为预热装置，18 为加热装置。

[0038] 图 3 为本发明的实施例 1 的脱硫脱硝装置的示意图。

[0039] 图 3 中：21 为脱硫脱硝设备，22 为循环泵，23 为第一层喷淋吸收层，24 为第二层喷淋吸收层，25 为第三层喷淋吸收层，26 为脱硫脱硝浆液喷嘴，27 为烟气进口，28 为 H_2O_2 储罐，29 为注射泵，210 为 H_2O_2 喷雾氧化反应层，211 为 H_2O_2 喷嘴，212 为浆液存储区，213 为过氧化氢分解催化剂。

具体实施方式

[0040] 下面对本发明的具体实施方式作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0041] 本发明所述的“装置”为一种产品,即各组成设备的系统集成。本发明所述的烟气可以为各种含硫氧化物和氮氧化物的工业烟气,例如为燃煤锅炉、钢铁烧结机、球团等含硫氧化物和氮氧化物的烟气。在本发明中,入口与进口具有相同的含义,二者可以替换。本发明所述的“含水率”为绝对含水率,以重量百分比表示。

[0042] 本发明所述的脱硫脱硝浆液,含有 Mg^{2+} 和 OH^- ,为本领域熟知的镁法湿法脱硫所用的碱液,优选为利用 MgO 制成的含有 MgO 和 $Mg(OH)_2$ 的混合浆液,用于脱除烟气或中间反应产物中的酸性物质,尤其是硫氧化物、氮氧化物及其中间产物(下面会有进一步说明)。

[0043] 本发明所述的硫氧化物和氮氧化物为工业烟气中通常含有的各种价态的硫氧化物和氮氧化物,具体的主要成分详见本文后面所描述的反应原理中所涉及的化学反应方程。

[0044] < 烟气脱硫脱硝装置 >

[0045] 本发明的烟气脱硫脱硝装置,包括脱硫脱硝设备、浆液循环输送设备和过氧化氢供给设备。所述脱硫脱硝设备内部设有:喷淋吸收区、过氧化氢喷雾氧化反应层和浆液存储区。其中,所述过氧化氢喷雾氧化反应层设置在所述喷淋吸收区内。

[0046] 本发明的脱硫脱硝设备包括喷淋吸收区,其用于采用脱硫脱硝浆液湿法吸收烟气中的硫氧化物和氮氧化物,并形成吸收产物。具体地,本发明的喷淋吸收区可以喷出脱硫脱硝浆液,该脱硫脱硝浆液与中间反应产物(过氧化氢喷雾氧化反应层形成的中间产物)和烟气中的部分二氧化硫发生反应,以形成吸收产物。

[0047] 本发明的脱硫脱硝设备包括过氧化氢喷雾氧化反应层,其用以喷出过氧化氢,该过氧化氢氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫,以形成中间反应产物(包括亚硝酸、硝酸和硫酸)。本发明的过氧化氢喷雾氧化反应层设置在所述喷淋吸收区内,有别于传统的烟道处布置过氧化氢喷雾氧化反应的方式。经过第一层喷淋吸收层的喷淋吸收,烟气中影响过氧化氢活性的成分被大量吸收,能够使过氧化氢产生更多的活性物质,有效的提高了氮氧化物的脱除率(下文进行详细描述)。在过氧化氢喷雾氧化反应层中,通过过氧化氢雾化喷淋部件向下喷射出过氧化氢。过氧化氢喷雾氧化反应层所采用的雾化喷淋部件没有特别的限制,可使用本领域熟知的那些。作为优选,本发明的雾化喷淋部件为耐腐蚀雾化喷淋部件,更优选为耐酸耐碱腐蚀雾化喷淋部件。根据本发明的一个实施方式,所述雾化喷淋部件优选包括不锈钢喷嘴。

[0048] 本发明的喷淋吸收区优选包括至少一个用于除去烟气中的烟气二氧化硫和/或粉尘的喷淋吸收层,其位于过氧化氢喷雾氧化反应层的下方。更优选地,所述喷淋吸收区包括至少三个喷淋吸收层,并且所述三个喷淋吸收层彼此不邻接。

[0049] 根据本发明的烟气脱硫脱硝装置的一个实施方式,所述喷淋吸收区布置有三层喷淋吸收层,所述三层喷淋吸收层和所述过氧化氢喷雾氧化反应层从下往上的排布顺序依次为:第一层喷淋吸收层、过氧化氢喷雾氧化反应层、第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层。任选地,本发明的喷淋吸收区还设有其他的喷淋吸收层,其数量视烟气中硫氧化物和氮氧化物含量而定。第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层的间距为 2.5 ~ 3.5 米,优选为 2.8 米 ~ 3.0 米。第二层喷淋吸收层与第三层喷淋吸收层的间距为 1.5 米 ~ 2.2 米,优选

为 1.8 米~2.0 米。过氧化氢喷雾氧化反应层距离第一层喷淋吸收层 1~1.8 米,优选为 1.2~1.6 米。

[0050] 根据本发明的烟气脱硫脱硝装置的另一个实施方式,所述喷淋吸收区布置有三层喷淋吸收层,所述三层喷淋吸收层和所述过氧化氢喷雾氧化反应层从下往上的排布顺序依次为:第一层喷淋吸收层、第二层喷淋吸收层、过氧化氢喷雾氧化反应层和第三层喷淋吸收层。任选地,本发明的喷淋吸收区还设有其他的喷淋吸收层,其数量视烟气中硫氧化物和氮氧化物含量而定。第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层的间距为 1.5 米~2.2 米,优选为 1.8 米~2.0 米。第二层喷淋吸收层与第三层喷淋吸收层的间距为 2.5~3.5 米,优选为 2.8 米~3.0 米。过氧化氢喷雾氧化反应层距离第二层喷淋吸收层 1~1.8 米,优选为 1.2~1.6 米。

[0051] 以上两种实施方式,可以使过氧化氢获得最优激发条件(温度在 50~70℃,饱和烟气含水量在 10%~13%,相对温度在 30~40%范围内,烟气经过第一层的喷淋吸收,影响过氧化氢氧化性能的物质减少),能够使过氧化氢产生更多的活性物质,有效的提高了氮氧化物和硫氧化物的脱除率,同时降低过氧化氢的注入量,节约了成本的同时也避免了过氧化氢过量、高温引发爆炸的危险。

[0052] 本发明的脱硫脱硝设备包括浆液存储区,其用于存储脱硫脱硝浆液,并接收来自喷淋吸收区的吸收产物。作为优选,本发明的浆液存储区位于脱硫脱硝设备的下部,更优选地,位于烟气进口的下方。

[0053] 本发明的烟气脱硫脱硝装置包括浆液循环输送设备,其用于将所述浆液存储区的脱硫脱硝浆液循环输送到所述喷淋吸收区。所述浆液循环输送设备可以为本领域常用的循环泵。

[0054] 根据本发明的一个实施方式,浆液存储区内的脱硫脱硝浆液通过循环泵经脱硫脱硝浆液输送管路输送至喷淋吸收区,经湿法吸收所形成的吸收产物(包括硫酸盐、亚硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐)凝结后,靠着自身的重量落入脱硫脱硝设备的浆液存储区中。

[0055] 根据本发明的一个实施方式,在浆液存储区内的脱硫脱硝浆液中加入过氧化氢分解催化剂。在该实施方式中,未激发反应的过氧化氢落入浆液存储区中与浆液中的过氧化氢分解催化剂接触,分解成无二次污染的水和氧气,所生成的氧气再将亚硫酸盐、亚硝酸盐氧化成硫酸盐、硝酸盐。过氧化氢分解催化剂的类型没有特别的限制,可使用本领域熟知的那些。优选地,过氧化氢分解催化剂包括氯化铁、三氧化二铁、二氧化锰、氧化铜等,也可以使用 CN101252991A、CN103272615A、CN104307520A、CN104289228A 公开的那些。优选地,本发明的过氧化氢分解催化剂为二氧化锰。过氧化氢分解催化剂的用量也没有特别的限制,可视实际情况而定。如果浆液氧化情况较好,在脱硫脱硝浆液中也可不加入过氧化氢分解催化剂。

[0056] 本发明的烟气脱硫脱硝装置包括过氧化氢供给设备,其用于向过氧化氢喷雾氧化反应层供给过氧化氢。根据本发明的一个实施方式,过氧化氢供给设备包括过氧化氢储罐,其中存储有过氧化氢。过氧化氢储罐的类型没有特别的限制,可使用本领域熟知的那些。在本发明中,过氧化氢包括纯的过氧化氢、过氧化氢溶液。考虑到储存安全和使用便利,过氧化氢供给设备中的过氧化氢优选以水溶液形式存在(供给物),其浓度优选为 3wt%~35wt%,更优选为 10wt%~27.5wt%。根据本发明的一个实施方式,过氧化氢储罐中的过

氧化氢通过注射泵经过氧化氢输送管路输送至过氧化氢喷雾氧化反应层。过氧化氢输送管路的数量和布置方式没有特别的限制,可使用本领域熟知的管路设计。

[0057] 任选地,本发明的烟气脱硫脱硝装置还包括除尘装置,其位于烟气进入脱硫脱硝设备之前的任意位置,用于除去烟气中夹带的粉尘。除尘装置的类型和工艺条件没有特别的限制,可以使用本领域熟知的除尘装置和工艺。

[0058] 任选地,本发明的烟气脱硫脱硝装置还包括除雾装置,其位于喷淋吸收区上方,用于脱硫脱硝烟气的脱水除雾,避免脱硫脱硝烟气中夹带的水汽和酸性烟雾对排空设备的腐蚀。除雾装置的类型和工艺条件没有特别的限制,可以使用本领域所熟知的除雾装置和工艺。

[0059] < 脱硫脱硝方法 >

[0060] 利用本发明的上述装置进行脱硫脱硝的方法,包括如下步骤:脱硫脱硝浆液供给步骤、湿法吸收步骤、过氧化氢供给步骤、烟气氧化步骤和脱硫脱硝产物凝结下落步骤。任选地,本发明的烟气脱硝方法还包括除尘步骤和除雾步骤。本发明的脱硫脱硝浆液供给步骤为由浆液存储区向喷淋吸收区供给脱硫脱硝浆液。浆液存储区内的脱硫脱硝浆液通过浆液循环输送设备(例如常规的循环泵)经脱硫脱硝浆液输送管路输送至喷淋吸收区。根据本发明的一个实施方式,在浆液存储区内的脱硫脱硝浆液中加入过氧化氢分解催化剂。过氧化氢分解催化剂种类如前所述,这里不再赘述。过氧化氢分解催化剂的用量也没有特别的限制,可视实际情况而定。如果浆液氧化情况较好,在脱硫脱硝浆液中也可不加入过氧化氢分解催化剂。

[0061] 本发明的湿法吸收步骤为利用喷淋吸收区喷淋的脱硫脱硝浆液吸收烟气中包括硫氧化物和氮氧化物在内的可吸收物。具体地,本发明的湿法吸收步骤为利用喷淋吸收区喷淋的脱硫脱硝浆液与烟气氧化步骤形成的中间反应产物和烟气中的部分二氧化硫发生反应,以形成吸收产物,并落入浆液存储区。优选地,本发明所述的脱硫脱硝浆液含有氧化镁和氢氧化镁。以此为例进行说明,烟气中的二氧化硫与脱硫脱硝浆液反应生成包含亚硫酸镁的吸收产物。中间反应产物中含有亚硝酸、硝酸和硫酸,其与脱硫脱硝浆液反应生成包含亚硝酸镁、硝酸镁和硫酸镁的吸收产物。这样,本发明所述的吸收产物可以包括硫酸镁、亚硫酸镁、硝酸镁和亚硝酸镁。

[0062] 本发明所述脱硫脱硝浆液优选为利用 MgO 制成的含有 MgO 和 $Mg(OH)_2$ 的混合浆液。相比其它湿法脱硫技术,氧化镁法脱硫技术更适合与过氧化氢催化氧化脱硝技术搭配组成同时脱硫脱硝技术。主要由于氧化镁法脱硫工艺具有以下优势:

[0063] 1) 吸收效率高:吸收浆液在吸收塔内被强烈雾化,在吸收塔内覆盖率达 200%~220%,吸收效率保证达到 98%以上,即使只使用一层喷淋层进行烟气脱硫,也可达到 90%以上的脱除率。

[0064] 2) 适用范围广:逆流喷淋洗涤塔对不同烟气量、烟气浓度烟气的适用范围非常宽。可在 30~110%的负荷范围内进行任意调整。

[0065] 3) 运行费用低:

[0066] a 较低的液气比:氧化镁法脱硫采用的液气比一般小于 $5L/m^3$,一般石灰石-石膏吸收塔的液气比一般控制 $8\sim 10L/m^3$ 左右,这样也就大大降低了浆液循环所需的能耗。

[0067] b 烟气阻力小:由于氧化镁法脱硫采用较低的液气比,减小了烟气通过喷淋层的

阻力,吸收塔及烟道选择的气流速度合理,因此脱硫系统整体阻力小,就可以省去传统脱硫方法的增压风机,烟气可以完全依靠燃煤锅炉引风机或烧结球团主抽风机的余压将烟气输送到脱硫塔内,进一步的降低了脱硫系统投资和运行成本。

[0068] c 无管道堵塞现象:传统钙法脱硫生成的副产品石膏,性质稳定,大量沉积在吸收塔内部和工艺管道中,极大地影响了脱硫系统的正常运行,严重时甚至发生严重的堵塞事故;而氧化镁法生成的副产物是硫酸镁,是溶于水的浆液,不存在堵塞现象。

[0069] 另外,氧化镁是一种活性很高的金属氧化物,更能够激发部分 H_2O_2 产生活性物质羟基自由基,因此,氧化镁的加入不仅提高了脱硫的效率,而且能够对脱硝的效率起到同步促进的作用,这是其他湿法脱硫方式所不能企及的。

[0070] 根据本发明的一个实施方式,所述湿法吸收步骤包括使烟气由下至上依次通过第一层喷淋吸收层、过氧化氢喷雾氧化反应层、第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层。

[0071] 根据本发明的另一个实施方式,所述湿法吸收步骤包括使烟气由下至上依次通过第一层喷淋吸收层、第二层喷淋吸收层、过氧化氢喷雾氧化反应层和第三层喷淋吸收层。

[0072] 本发明的过氧化氢供给步骤为由过氧化氢供给设备向过氧化氢喷雾氧化反应层供给过氧化氢。根据本发明的一个实施方式,过氧化氢以水溶液形式存储在过氧化氢储罐中,通过注射泵将过氧化氢储罐中的过氧化氢水溶液经过氧化氢输送管路输送至过氧化氢喷雾氧化反应层。过氧化氢储罐中过氧化氢水溶液的浓度优选为 3wt%~35wt%,更优选为 10wt%~27.5wt%。

[0073] 本发明的烟气氧化步骤为,过氧化氢喷雾氧化反应层喷出过氧化氢,氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫分别生成中间产物(硝酸、亚硝酸和硫酸)。这些中间产物在喷淋吸收区内继而与脱硫脱硝浆液中的氧化镁、氢氧化镁发生反应生成硝酸镁、亚硝酸镁和硫酸镁。

[0074] 在过氧化氢喷雾氧化反应层中,通过过氧化氢雾化喷淋部件向下喷射出过氧化氢。所述烟气氧化步骤所采用的雾化喷淋工艺没有特别的限制,可使用本领域熟知的那些。根据本发明的一个实施方式,所述烟气氧化步骤优选采用不锈钢喷嘴喷射过氧化氢。根据本发明的一个实施方式,所述烟气氧化步骤包括使烟气由下至上通过过氧化氢喷雾氧化反应层。

[0075] 本发明所涉及的脱硫过程和脱硝过程的主要反应原理如下:

[0076] A. 脱硫过程:

[0077]



[0078]

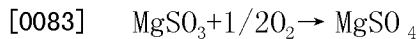
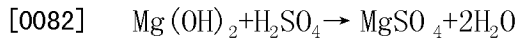


[0079]



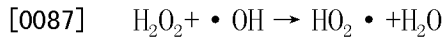
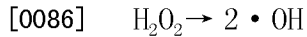
[0080]



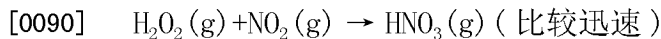
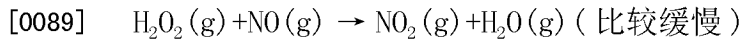


[0084] B. 脱硝过程

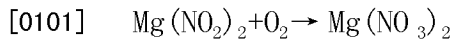
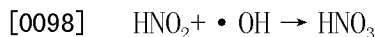
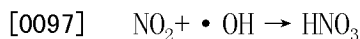
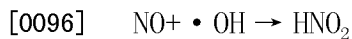
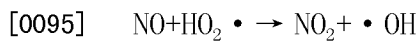
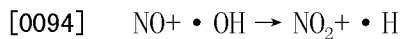
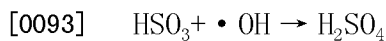
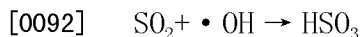
[0085] (1) H_2O_2 被激发发生反应生成活性物质, 反应原理如下:



[0088] (2) 常温下 H_2O_2 与 NO 、 NO_2 氧化反应



[0091] (3) 活性物质自由基与烟气主要污染物的反应



[0102] (4) 任选地, 在脱硫脱硝浆液中加入过氧化氢分解催化剂, 如 MnO_2 , 此时, 未激发反应的过氧化氢在过氧化氢分解催化剂的作用下生成氧气:

[0103]



[0104] 这种情况下, 脱硫脱硝设备内的氧气就来源于两部分, 一部分是原烟气中含有的氧气, 另一部分是未激发反应的 H_2O_2 在催化剂 MnO_2 的作用下生成的氧气。

[0105] 任选地, 本发明所述的方法还包括将硫酸镁和硝酸镁排出处理的步骤。可以经排出泵排出进入硫酸镁和硝酸镁副产品制备系统进行回收处理。

[0106] 任选地, 本发明的烟气氧化步骤还包括使烟气通过其它过氧化氢喷雾氧化反应层, 其数量没有特别的限制, 视氧化情况而定。

[0107] 过氧化氢喷雾氧化反应层的工艺条件优选为: 温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$, 更优选为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$; 含水率为 $10\% \sim 13\%$, 更优选为 $11\% \sim 12\%$; 相对温度为 $30\% \sim 40\%$, 更优选为 $33\% \sim 38\%$ 。

[0108] 任选地, 本发明的湿法吸收步骤还包括使烟气通过其他的喷淋吸收层, 其数量视烟气中硫氧化物和氮氧化物含量而定。经湿法吸收步骤所形成的硫酸镁、亚硫酸镁、硝酸镁和亚硝酸镁凝结后, 靠着自身的重量落入脱硫脱硝设备的浆液存储区中。

[0109] 下面结合附图, 通过对本发明装置和方法与现有技术的装置和方法进行比较, 对本发明作更详细的说明。

[0110] 先对以下比较例和实施例中使用的原料说明如下：

[0111] 脱硫脱硝浆液为将氧化镁加入水中（氧化镁重量：水重量 = 3:17）制成的含有氧化镁和氢氧化镁的浆液；

[0112] H_2O_2 溶液为过氧化氢水溶液，其中的过氧化氢浓度为 27.5wt%；

[0113] 过氧化氢分解催化剂为二氧化锰。

[0114] 比较例 1

[0115] 比较例 1 是一种现有脱硫脱硝装置和方法。该脱硫脱硝装置如图 1 所示，包含 H_2O_2 储罐 11、注射泵 12、 H_2O_2 喷头 13、 H_2O_2 催化分解装置 14、鼓风机 15 和活性物质喷头 16。

[0116] 该工艺流程为：用注射泵 12 把 H_2O_2 储罐 11 中的 H_2O_2 液体输送到 H_2O_2 催化分解装置 14 上方的 H_2O_2 喷头 13 中， H_2O_2 液体从 H_2O_2 喷头 13 喷出，与 H_2O_2 催化分解装置 14 中的催化剂反应产生活性物质，活性物质伴随鼓风机 15 鼓入的气流通过活性物质喷头 16 进入烟道，在烟道中氧化二氧化硫和氮氧化物。该工艺的主要参数见表 1。

[0117] 表 1

[0118]

序号	参数	单位	数值
1	装置入口烟气量（工况）	m^3/h	320000
2	装置入口烟温	$^{\circ}C$	120 ~ 180
3	镁硫比	Mg/S	1.02
4	H_2O_2 与 NO_x 摩尔比	H_2O_2/NO_x	2
5	氧化时间	s	1
6	最高脱硫效率	%	98
7	最高脱硝效率	%	69.4

[0119] 比较例 2

[0120] 比较例 2 是基于比较例 1 改进的脱硫脱硝装置和方法。该装置是在图 1 所示的比较例 1 的装置的基础上，在鼓风机 15 和 H_2O_2 催化分解装置 14 之间增加了预热装置 17，在 H_2O_2 催化分解装置 14 外侧包裹了加热装置 18。

[0121] 该方法的工艺流程为：用注射泵 12 把 H_2O_2 储罐 11 中的 H_2O_2 液体输送到 H_2O_2 催化分解装置 14 上方的 H_2O_2 喷头 13 中， H_2O_2 液体从 H_2O_2 喷头 13 喷出，与 H_2O_2 催化分解装置 14 中的催化剂反应产生活性物质， H_2O_2 催化分解装置 14 外侧的加热装置 18 给 H_2O_2 和催化剂加热，刺激 H_2O_2 产生更多的活性物质，活性物质伴随鼓风机 15 和预热装置 17 鼓入的热气流通过活性物质喷头 16 进入烟道，在烟道中氧化二氧化硫和氮氧化物。该工艺的主要参数如表 2 所示。

[0122] 表 2

[0123]

序号	参数	单位	数值
1	装置入口烟气量（工况）	m ³ /h	320000
2	装置入口烟温	°C	120 ~ 180
3	预热装置	°C	100 ~ 140
4	加热装置	°C	40 ~ 100
5	镁硫比	Mg/S	1.02
6	H ₂ O ₂ 与 NO _x 摩尔比	H ₂ O ₂ /NO _x	2
7	氧化时间	s	1
8	最高脱硫效率	%	99.5
9	最高脱硝效率	%	79.3

[0124] 实施例 1

[0125] 该实施例涉及本发明一种脱硫脱硝装置和方法。如图 3 所示，所述脱硫脱硝装置包括脱硫脱硝设备 21 和过氧化氢供给设备（包括 H₂O₂储罐 28 和注射泵 29）和作为浆液循环输送设备的循环泵 22，脱硫脱硝设备 21 内部设有喷淋吸收区（包括第一层喷淋吸收层 23、第二层喷淋吸收层 24 和第三层喷淋吸收层 25）、H₂O₂喷雾氧化反应层 210 和浆液存储区 212。其中，H₂O₂喷雾氧化反应层 210 设置在第一层喷淋吸收层 23 和第二层喷淋吸收层 24 之间。浆液存储区 212 加有过氧化氢分解催化剂 213。第一层喷淋吸收层 23 与第二层喷淋吸收层 24 的间距为 3.0 米。第二层喷淋吸收层 24 与第三层喷淋吸收层 25 的间距为 2.0 米。过氧化氢喷雾氧化反应层 210 与第一层喷淋吸收层 23 相距 1.6 米。图 3 中示例性标出了第一层喷淋吸收层 23 设置的脱硫脱硝浆液喷嘴 26 和 H₂O₂喷雾氧化反应层 210 设置的 H₂O₂喷嘴 211。所述脱硫脱硝装置还包括烟气进口 27，烟气进口 27 连通脱硫脱硝设备 21，通过烟气进口 27 可以使烟气进入脱硫脱硝设备 21 内。循环泵 22 作为浆液循环输送设备连通各喷淋吸收层和浆液存储区 212，用于将浆液存储区 212 内的脱硫脱硝浆液输送至各个喷淋吸收层。

[0126] 利用所述脱硫脱硝装置进行脱硫脱硝的工艺流程为：来自燃煤锅炉通过烟气进口 27 进入脱硫脱硝设备 21，与脱硫脱硝浆液（循环泵 22 从浆液存储区 212 将脱硫脱硝浆液输送至第一层喷淋吸收层 23、第二层喷淋吸收层 24 和第三层喷淋吸收层 25，通过脱硫脱硝浆液喷嘴 26 雾化向下喷射）逆向接触发生反应除去烟气中的大部分 SO₂和粉尘，并形成含亚硫酸镁的吸收产物。初步净化的烟气再与从 H₂O₂喷雾氧化反应层 210 喷出的 H₂O₂（H₂O₂储罐 28 中的 H₂O₂溶液用注射泵 29 输送至 H₂O₂喷雾氧化反应层 210，通过 H₂O₂喷嘴 211 向下喷射）发生氧化反应，氧化烟气中的氮氧化物以及部分二氧化硫分别生成硝酸、亚硝酸和硫酸，继而与脱硫脱硝浆液中的氢氧化镁发生反应生成含硝酸镁、亚硝酸镁和硫酸镁的吸收产物。最终生成的含亚硫酸镁、硫酸镁、亚硝酸镁、硝酸镁的吸收产物落入脱硫脱硝设备

21 中的浆液存储区 212 中, 其中的亚硫酸镁和亚硝酸镁与氧气 (一部分是原烟气中含有的氧气, 另一部分是未反应的 H_2O_2 与脱硫脱硝浆液中的过氧化氢分解催化剂 213 反应生成的氧气) 发生氧化反应生成硫酸镁和硝酸镁。该工艺的主要参数如表 3 所示。

[0127] 表 3

[0128]

序号	参数	单位	数值
1	装置入口烟气量 (工况)	m^3/h	320000
2	装置入口烟温	$^{\circ}C$	120 ~ 180
3	镁硫比	Mg/S	1.02
4	H_2O_2 与 NO_x 摩尔比	H_2O_2/NO_x	1.2
5	氧化时间	s	1
6	最高脱硫效率	%	100
7	最高脱硝效率	%	81.5

[0129] 实施例 2

[0130] 该实施例涉及本发明另一种脱硫脱硝装置和方法。该脱硫脱硝装置与实施例 1 的脱硫脱硝装置的区别在于, H_2O_2 喷雾氧化反应层设置在第二层喷淋吸收层和第三层喷淋吸收层之间。第一层喷淋吸收层与第二层喷淋吸收层的间距为 2.0 米。第二层喷淋吸收层与第三层喷淋吸收层的间距为 3.0 米。过氧化氢喷雾氧化反应层与第二层喷淋吸收层相距 1.6 米。其它设置与图 1 表示的实施例 1 的装置相同。

[0131] 利用该脱硫脱硝装置的脱硫脱硝方法与实施例 1 的脱硫脱硝方法相同。该实施例的脱硫脱硝方法的主要参数如表 4 所示。

[0132] 表 4

[0133]

序号	参数	单位	数值
1	装置入口烟气量 (工况)	m^3/h	320000
2	装置入口烟温	$^{\circ}C$	120 ~ 180
3	镁硫比	Mg/S	1.02
4	H_2O_2 与 NO_x 摩尔比	H_2O_2/NO_x	1.2
5	氧化时间	s	1

[0134]

6	最高脱硫效率	%	100
7	最高脱硝效率	%	81.2

[0135] 比较例 3

[0136] 该比较例的脱硫脱硝装置与实施例 1 的脱硫脱硝装置的区别在于, H₂O₂喷雾氧化反应层设置在烟道入口处,其它设置与图 1 表示的实施例 1 的装置相同。

[0137] 利用该比较例的脱硫脱硝装置进行脱硫脱硝的方法仅基于上述 H₂O₂喷雾氧化反应层的不同设置对实施例 1 所述的方法做相应调整即可。本领域技术人员容易明白该如何操作,这里不再赘述。

[0138] 该比较例的脱硝方法的主要参数如表 5 所示。

[0139] 表 5

[0140]

序号	参数	单位	数值
1	装置入口烟气量(工况)	m ³ /h	320000
2	装置入口烟温	°C	120 ~ 180
3	镁硫比	Mg/S	1.02
4	H ₂ O ₂ 与 NO _x 摩尔比	H ₂ O ₂ /NO _x	1.2
5	氧化时间	s	1
6	最高脱硫效率	%	98
7	最高脱硝效率	%	63.4

[0141] 从上述实施例 1-2 和比较例 1-3 的比较可以看出本发明的脱硫脱硝工艺方法及装置具有显著的进步。将过氧化氢喷雾装置布置在烟道的位置,如比较例 1,即使 H₂O₂与 NO_x摩尔比为 2.0,脱硝效率也只能达到 69.4%。即使像比较例 2 那样对比较例 1 的装置增加装备以改进装置和工艺,并且使 H₂O₂与 NO_x摩尔比为 2.0 的情况下,脱硝效率也不能达到 80%。而将过氧化氢喷雾装置布置在第一层与第二层喷淋层之间的实施例 1 或布置在第二层与第三层喷淋层之间的实施例 2,在 H₂O₂与 NO_x摩尔比仅为 0.9 的情况下(H₂O₂的相对用量不足对比例 1 和 2 的一半),脱硝效果仍在 80%以上。而采用 H₂O₂喷雾氧化反应层设置在烟道入口处的比较 3 的装置和工艺,在保持其它工艺条件与实施例 1 和 2 相同的情况下,最高脱硝效率只有 63.4%,比实施例 1 和 2 的脱硝效率分别低 18.1%和 17.8%。另外,实施例 1 和 2 的最高脱硫效率都能达到 100%,对比例 1-3 都不能达到。以上数据明确地表明本发明能够满足环保要求的超低排放,同时又能降低投资和运行成本。

[0142] 本发明并不限于上述实施方式,在不背离本发明的实质内容的情况下,本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的范围。

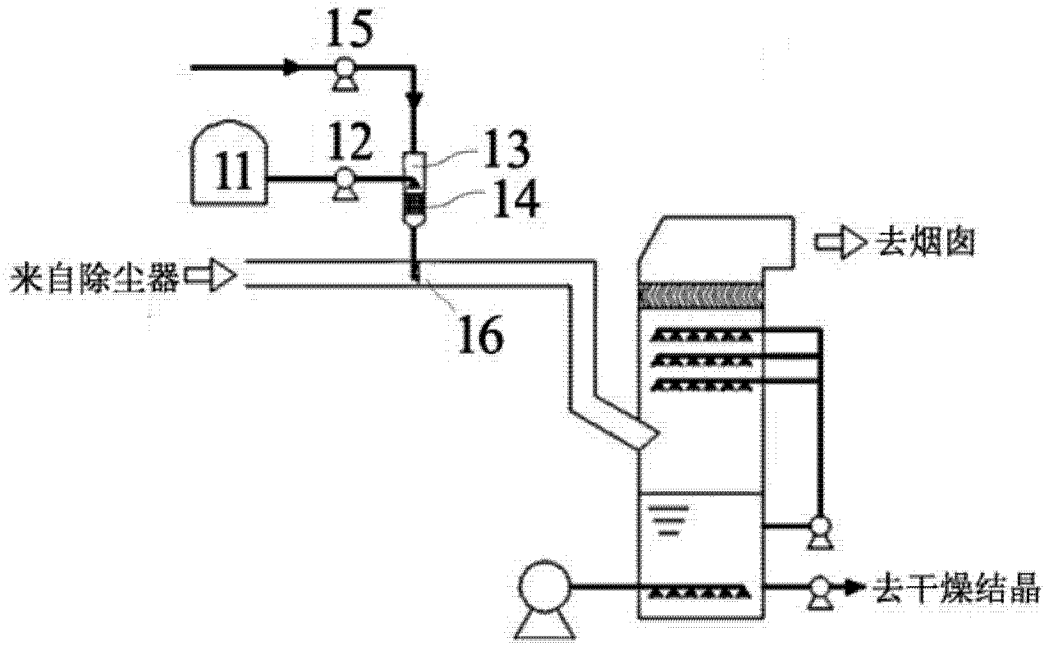


图 1

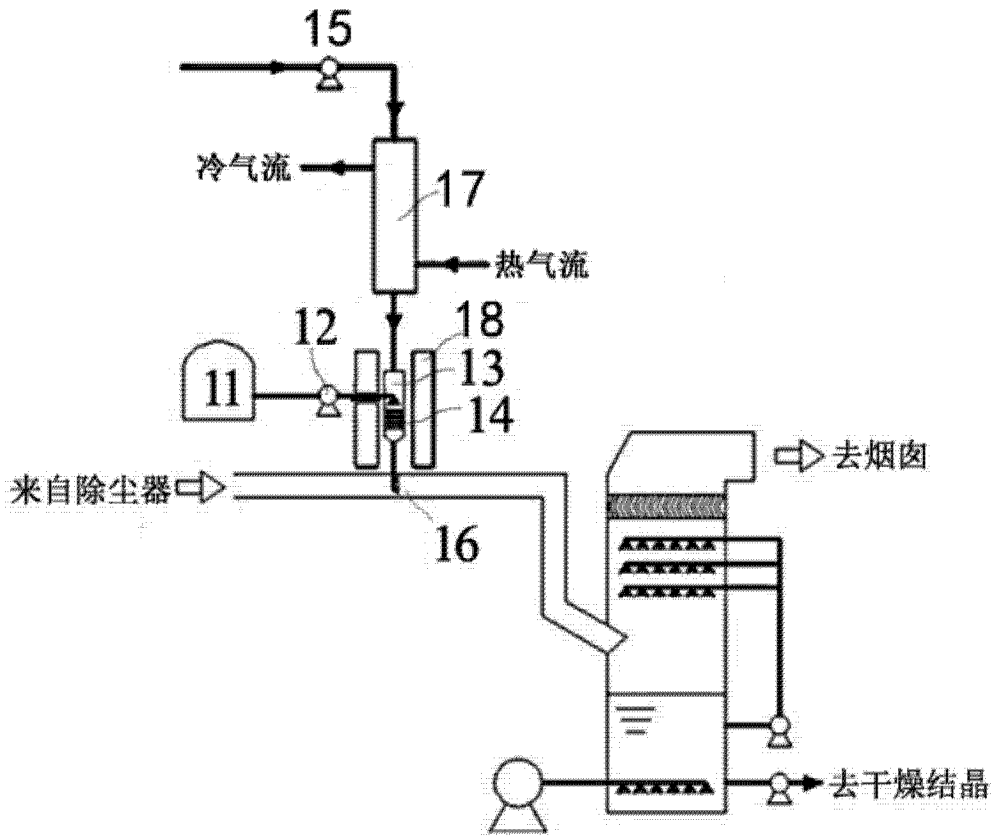


图 2

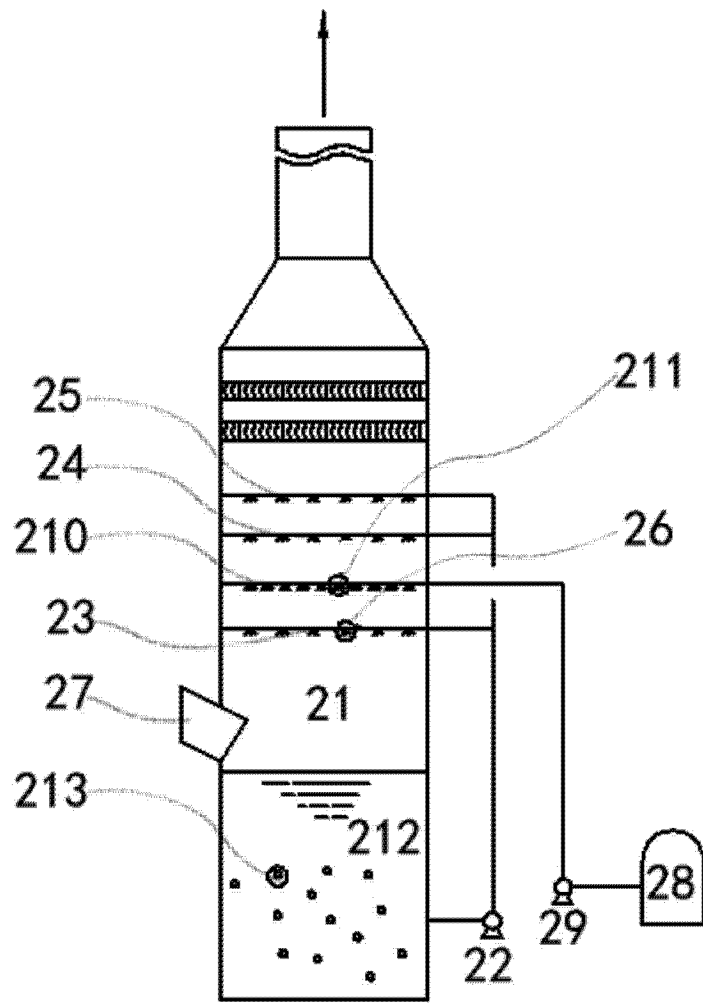


图 3