



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111359398 B

(45) 授权公告日 2022.03.29

(21) 申请号 202010285933.5 *B01D 53/78* (2006.01)

(22) 申请日 2020.04.13 *B01D 53/76* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 *B01D 53/96* (2006.01)

申请公布号 CN 111359398 A 审查员 郭美圆

(43) 申请公布日 2020.07.03

(73) 专利权人 宁波弗镁瑞环保科技有限公司

地址 315000 浙江省宁波市大榭开发区横

江路66号7幢2-6东首厂房

专利权人 中南大学

(72) 发明人 王学文 王懿 孟钰麒 王明玉

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普

通合伙) 43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

B01D 53/56 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种烟气脱硝脱白的方法

(57) 摘要

一种烟气脱硝脱白的方法,用含硝酸根离子的溶液作烟气的脱硝剂,烟气与脱硝剂接触反应后,其中的 NO_x 被脱硝剂选择性吸收,并转化成亚硝酸根 NO_2^- 离子,烟气与脱硝剂接触后其温度进一步降低,促使其中的水汽冷凝并及时被脱硝剂捕集,从而消除白色烟羽,所得吸收后液中亚硝酸根 NO_2^- 离子用氨或铵盐或尿素作还原剂,将其还原成 N_2 和 H_2O ,脱硝过程无二次污染产生,具有脱硝率高,烟气治理成本低,操作简便,无白烟产生等优点,适用于烟气脱硝脱白的工业应用。

1. 一种烟气脱硝脱白的方法,其特征在於:用含硝酸根离子的溶液作烟气的脱硝剂,脱硝剂与烟气接触在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下反应将其中的 NO_x 吸收,并转化成亚硝酸根离子,得到吸附后液和净化尾气,用碱性物质将吸附后液的pH调至 $7\sim 14$,再用氧化剂将 NO_2^- 离子氧化成 NO_3^- 离子,氧化产生的溶液返回继续用于烟气脱硝;

所述脱硝剂是指pH为 $7.1\sim 14$ 的含硝酸根离子的水溶液,其中 NO_3^- 离子的浓度为 $0.1\sim 25\text{mol/L}$;

所述的脱硝剂中还含有 $0\sim 5\text{mol/L}$ 的 CO_3^{2-} 离子或/和 HCO_3^- 离子。

2. 根据权利要求1所述的一种烟气脱硝脱白的方法,其特征在於:所述烟气是指 NO_x 的浓度 $\geq 100\text{mg/m}^3$ 的烟气。

3. 根据权利要求1所述的一种烟气脱硝脱白的方法,其特征在於:所述接触反应是指,按脱硝剂中的 NO_3^- 和烟气中的 NO_x 摩尔比 ≥ 0.5 ,在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下,脱硝剂与烟气采用单级或多级接触反应,将烟气中的 NO_x 吸收,并使之转化成 NO_2^- 离子的过程,所述接触选自喷淋接触、动力波洗涤接触和浸没式接触中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种烟气脱硝脱白的方法,其特征在於:所述碱性物质选自氧化钙、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氨气、氨水、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种烟气脱硝脱白的方法,其特征在於:所述氧化剂是指在碱性条件下能将 NO_2^- 离子氧化成 NO_3^- 离子的化合物。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的一种烟气脱硝脱白的方法,其特征在於:所述净化尾气中 NO_x 的含量 $< 50\text{mg/m}^3$,烟气脱硝率 $> 89.5\%$ 。

一种烟气脱硝脱白的办法

技术领域

[0001] 本发明属于烟气净化技术领域,具体涉及一种烟气脱硝脱白的办法。

背景技术

[0002] 众所周知, NO_2 或 NO/NO_2 的摩尔比为1的气体,用氢氧化钠溶液可以完全吸收,而 NO 在氢氧化钠溶液中几乎不溶。燃煤等产生的烟气中 NO_x 主要以 NO 的形式存在(占氮氧化物含量95%以上), NO_2 含量很低。这些烟气通常是先脱硝再脱硫。目前烟气脱硝的办法主要有:SCR(选择性催化还原技术)、SNCR(选择性非催化还原技术)和SNCR/SCR联合脱硝技术,及直接氧化法等。SCR脱硝技术是目前世界上最成熟,应用最多的一种烟气脱硝工艺,其采用 NH_3 作为还原剂,将空气稀释后的 NH_3 喷入到 $300^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$ 的烟气中,与烟气均匀混合后通过布置有催化剂的SCR反应器,烟气中的 NO_x 与 NH_3 在催化剂的作用下发生选择性催化还原反应,生成无污染的 N_2 和 H_2O 。目前SCR脱硝技术已大量用于工业生产,该技术的脱硝效率一般为80%~90%,结合锅炉低氮燃烧技术后可实现机组 NO_x 排放浓度小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。但SCR技术存在以下问题:锅炉启、停机及低负荷时,烟气温度的达不到催化剂运行的温度要求,导致SCR脱硝系统无法投运;氨逃逸和 SO_3 的产生导致硫酸氢氨生成,进而造成催化剂和空预器堵塞。另外,还有废弃催化剂的处置难题,及氨逃逸引起的二次污染等问题。此外,采用液氨做还原剂时的安全防护等级要求较高。

[0003] SNCR脱硝技术在锅炉炉膛上部烟温 $850^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 区域喷入还原剂(氨或尿素),使 NO_x 还原为水和 N_2 。SNCR脱硝效率一般在30%~70%,氨逃逸一般大于 $3.8\text{mg}/\text{m}^3$, NH_3/NO_x 摩尔比一般大于1。SNCR技术的优点在于不需要昂贵的催化剂,反应系统比SCR工艺简单,脱硝系统阻力较小、运行电耗低。但存在锅炉运行工况波动易导致炉内温度场、速度场分布不均匀,脱硝效率不稳定;氨逃逸量较大,导致下游设备产生堵塞和腐蚀等问题。

[0004] SNCR/SCR联合脱硝工艺,主要是针对场地空间有限的循环流化床锅炉 NO_x 治理而发展来的新型高效脱硝技术。与SCR脱硝技术相比,SNCR/SCR联合脱硝技术中的SCR反应器一般较小,催化剂层数较少,且无需再喷氨,而是利用SNCR的逃逸氨进行脱硝,适用于部分 NO_x 生成浓度较高、仅采用SNCR技术无法稳定达到超低排放的循环流化床锅炉,以及受空间限制无法加装大量催化剂的现役中小型锅炉改造。但该技术对喷氨精确度要求较高,在保证脱硝效率的同时需要考虑氨逃逸泄漏对下游设备的堵塞和腐蚀。

[0005] 上述办法都是干法脱硝办法,要求在高温下进行,一旦烟气温度的降下来就无法使用,从而产生了氧化湿法脱硝法。氧化湿法脱硝法主要是先用强氧化剂 O_3 、 Cl_2 、 NaClO_2 等将烟气中的 NO 氧化成易溶于水的氮氧化物,再用水溶液吸收脱硝。用 O_3 和 NaClO_2 的净化脱硝的成本高,工业生产难以承受。 Cl_2 氧化法的成本相对较低,但净化过程无法避免氯的逃逸,容易造成二次污染,同时还必须增加含氯废水的净化工序。因此, Cl_2 氧化法脱硝虽然有人在实验室尝试过,但在工业上没有人愿用,也没人敢用。

[0006] 最近,有人用含铵盐的氨性溶液吸收烟气中的 SO_2 ,同时也能吸收其中的 NO_2 。然而,烟气中的氮氧化物90%以上是 NO , NO 几乎不能被铵盐的氨性溶液吸收。化石燃料燃烧的烟

气直接用含铵盐的氨性溶液喷淋,脱硫效率很高,脱硝的效果不够理想,燃煤锅炉烟气的脱硝一般不超过10%。

[0007] 目前烟气普遍采用干法脱硝,干法脱硝后的烟气再采用湿法脱硫的方法予以治理。然而,由于干法脱硝后烟气的温度较高,烟气干法脱硝后接着用湿法脱硫极易产生大白烟,烟气脱白也是当下烟气治理的一项艰巨任务。

发明内容

[0008] 本发明就是针对现有技术的不足,提出的一种脱硝率高,烟气治理成本低,无白色烟羽的操作简便的烟气脱硝脱白的方法。

[0009] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,用含硝酸根离子(NO_3^-)的溶液作为烟气的脱硝剂,脱硝剂与烟气接触反应将其中的 NO_x 吸收,并转化成亚硝酸根离子(NO_2^-),得到吸附后液和净化尾气,所得吸附后液用还原剂将其中的 NO_2^- 离子还原成 N_2 和 H_2O ;

[0010] 或先用碱性物质将吸附后液的pH调至7~14,再用氧化剂将 NO_2^- 离子氧化成 NO_3^- 离子,氧化产生的溶液返回继续用于烟气脱硝。

[0011] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述烟气是指 NO_x 的浓度 $\geq 100\text{mg}/\text{m}^3$ 的烟气。

[0012] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述脱硝剂是指pH为4~14的含硝酸根离子的水溶液,其中 NO_3^- 离子的浓度为0.1~25mol/L;本发明的脱硝剂中还可以含有0~5mol/L的 CO_3^{2-} 离子或/和 HCO_3^- 离子。

[0013] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述接触反应是指,按脱硝剂中的 NO_3^- 和烟气中的 NO_x 摩尔比 ≥ 0.5 ,在0~100℃的温度下,脱硝剂与烟气采用单级或多级接触反应,将烟气中的 NO_x 吸收,并使之转化成 NO_2^- 离子的过程,所述接触选自喷淋接触、动力波洗涤接触和浸没式接触中的一种。

[0014] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述还原剂选自氨、铵盐和尿素中的一种;所述铵盐选自碳酸氢铵、碳酸铵、硝酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵和氯化铵中的至少一种。

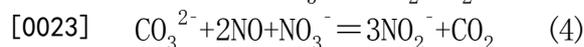
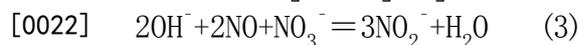
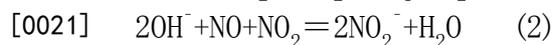
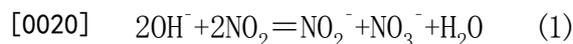
[0015] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述 NO_2^- 离子的还原是指,按 $\text{NH}_3/\text{NO}_2^-$ 摩尔比 ≥ 1 往吸附后液中加入氨,或按 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$ 摩尔比 ≥ 1 往吸附后液中加入铵盐,或按尿素/ NO_2^- 摩尔比 ≥ 0.5 往吸附后液中加入尿素,于30~100℃搅拌0.5~2.5h,将其中的 NO_2^- 离子还原成 N_2 和 H_2O 得到还原后液,所得还原后液返回继续用于烟气脱硝。

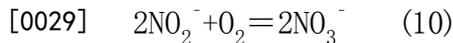
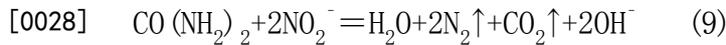
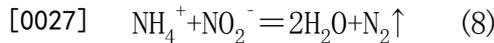
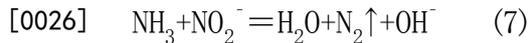
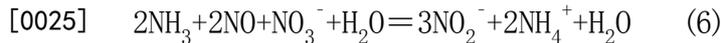
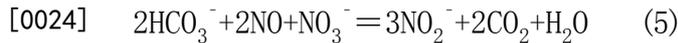
[0016] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述碱性物质选自氧化钙、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氨气、氨水、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾中的至少一种。

[0017] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述氧化剂是指在碱性条件下能将 NO_2^- 离子氧化成 NO_3^- 离子的化合物,优选自空气、氧气、臭氧、双氧水、氯气和次氯酸钠中的至少一种。

[0018] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,所述净化尾气中 NO_x 的含量 $< 50\text{mg}/\text{m}^3$,烟气脱硝率 $> 89.5\%$ 。

[0019] 本发明一种烟气脱硝脱白的方法,其基本原理为:





[0030] 本发明与已有的技术相比具有以下优点及效果:

[0031] 1、本发明采用含硝酸根离子的溶液作为烟气的脱硝剂,脱硝剂与烟气接触反应,选择性地将烟气中的 NO_x 吸收,并使之转化成亚硝酸根离子,从而极大地提高了 NO_x 在水溶液中的溶解度及其溶解速度,确保烟气净化达标排放。

[0032] 2、本发明采用含硝酸根离子的溶液作为烟气的脱硝剂,烟气与脱硝剂接触后,不仅烟气的温度会继续降低,而且水在浓硝酸盐溶液表面的平衡蒸气压还会进一步减小,这些都有利于烟气中水汽的冷凝并及时地被脱硝剂捕集,进而消除白色烟羽,确保烟气脱白排放。

[0033] 3、本发明采用氨或铵盐或尿素作还原剂,将吸附液中产生的亚硝酸根 NO_2^- 离子还原成 N_2 和 H_2O ,还原产物无毒无害,还原后液返回烟气脱硝循环使用,具有工艺简单,脱硝成本低,操作简便,无白烟产生等优点,适用于烟气脱硝脱白的工业应用。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0035] 实施例1

[0036] 经石灰乳喷淋脱硫后的燃煤锅炉烟气($50\sim 70^\circ\text{C}$, NO_x $347\text{mg}/\text{m}^3$),用 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 的pH为11.5的 NO_3^- 离子和 CO_3^{2-} 离子浓度分别为 $2.5\text{mol}/\text{L}$ 和 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的硝酸钠和碳酸钠溶液作脱硝剂,按 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_x$ 摩尔比700,采用动力波洗涤接触,吸收烟气中的 NO_x ,使其转化成亚硝酸根 NO_2^- 离子,待动力波洗涤液中亚硝酸根 NO_2^- 离子富集到 $0.1\sim 1\text{mol}/\text{L}$,抽取部分洗涤液按 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$ 摩尔比1加入碳酸氢铵, 60°C 搅拌1h,使其中的亚硝酸根 NO_2^- 离子还原成 N_2 和 H_2O ,所得还原后液返回动力波洗涤系统,并在动力波洗涤液中定期补充 NO_3^- 离子,维持其浓度为 $\sim 2.5\text{mol}/\text{L}$,并用石灰乳调节洗涤液的pH在 $8.5\sim 12.5$ 之间,所得净化尾气无色,其中含 NH_3 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 NO_x $25\sim 31\text{mg}/\text{m}^3$,脱硝过程 NO_x 的脱除率 $>91\%$ 。

[0037] 实施例2

[0038] 燃气锅炉烟气(NO_x $263\text{mg}/\text{m}^3$),用 $5\sim 15^\circ\text{C}$ 的pH为7.1的 NH_4NO_3 浓度为 $11\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 溶液作脱硝剂,按 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_x$ 摩尔比1500,采用两级喷淋接触反应,吸收烟气中的 NO_x ,使其转化成亚硝酸根 NO_2^- 离子,产生的亚硝酸根 NO_2^- 离子立即被溶液中的氨(或铵)还原成 N_2 和 H_2O ,脱硝过程不断地用氨调节喷淋液的pH,使其控制在 $4.5\sim 7.5$ 之间,所得净化尾气无色,其中含 NH_3 $<1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 NO_x $15\sim 21\text{mg}/\text{m}^3$,脱硝过程 NO_x 的脱除率 $>92\%$ 。

[0039] 实施例3

[0040] 经石灰乳喷淋脱硫后的燃煤烟气($40\sim 50^\circ\text{C}$, NO_x $413\text{mg}/\text{m}^3$),用 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 的硝酸钠和氢氧化钠的浓度分别为 $2\text{mol}/\text{L}$ 和 $1\text{mol}/\text{L}$ 的溶液作脱硝剂,按 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_x$ 摩尔比5000,采用浸

没式接触反应,室温三级逆流,吸收烟气中的 NO_x ,使其转化成亚硝酸根 NO_2^- 离子,定期抽取部分吸附后液,先用石灰将其pH调至10~14,然后按 $\text{NO}_2^-/\text{CO}_3^{2-}$ 摩尔比2:1往其中加入碳酸钠,再鼓入空气将其中的亚硝酸根 NO_2^- 离子氧化成 NO_3^- 离子后,返回浸没接触系统循环使用,待溶液中硝酸钠接近饱和,开路蒸发结晶硝酸钠,所得净化尾气无色,其中含 NO_x 为36-42 mg/m^3 ,脱硝过程 NO_x 的脱除率 $>89.8\%$ 。