



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105289236 B

(45)授权公告日 2017.11.07

(21)申请号 201510810966.6

B01D 53/60(2006.01)

(22)申请日 2015.11.23

C05C 13/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105289236 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 中南大学

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅

(72)发明人 潘建 朱德庆 阮志勇 廖金能
覃伟玲 梁杰群 覃国琴 陈有升
白冰 廖清州 吴威 卢枚桂
王纯园 文耀爱 吴文升

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

代理人 马家骏

(51)Int.Cl.

B01D 53/75(2006.01)

(56)对比文件

CN 102327735 A,2012.01.25,

CN 102274681 A,2011.12.14,

CN 103977679 A,2014.08.13,

CN 104971594 A,2015.10.14,

CN 102247750 A,2011.11.23,

CN 105032142 A,2015.11.11,

CN 103657375 A,2014.03.26,

CN 202427336 U,2012.09.12,

CN 102350190 A,2012.02.15,

WO 2007067626 A2,2007.06.14,

US 4061476 A,1977.12.06,

邱立萍等.双氧水-高锰酸钾催化氧化降解
地下水中硝基苯的效能与机理.《环境工程学
报》.2011,第5卷(第4期),735-740.

审查员 吴辉燃

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧
结烟气同步脱硫脱硝的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种基于双氧水和高锰酸钾
氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,包括
以下步骤:(1)将烧结烟气通入预氧化反应器中,
同时将雾化的双氧水和高锰酸钾喷入到预氧化
反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气
中NO进行气相预氧化处理;(2)将预氧化处理的
烧结烟气通入到加有氨水的氨法烟气脱硫塔中,
对烧结烟气进行同步脱硫脱硝处理并回收产物,
其中回收的产物为硫铵和氮铵复合肥。本发明的
工艺氧化剂种类简单,工艺环节少,而且双氧水
用量大幅度减少,由于氧化剂无需加热或经紫外
光照射活化,可减少能源消耗,降低成本。本发明
与现有氨法脱硫或湿法脱硫工艺结合进行烧结
烟气同步脱硫脱硝,其基建投资和运行成本低。

1. 一种基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,其特征在在于,包括以下步骤:

(1) 将烧结烟气通入预氧化反应器中,同时将雾化的双氧水和高锰酸钾喷入到预氧化反应器中与所述烧结烟气进行充分接触,对所述烧结烟气中NO进行气相预氧化处理;烧结烟气通入预氧化反应器的流量为10L/min,烧结烟气的温度为80~140℃;双氧水与高锰酸钾的摩尔比为20:1~26:1;双氧水的喷入量与烧结烟气中NO的摩尔比为0.4:1~2.0:1;

(2) 将经过步骤(1)预氧化处理的烧结烟气通入到加有氨水的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行同步脱硫脱硝处理并回收产物,其中回收的产物为硫铵和氮铵复合肥。

2. 如权利要求1所述的工艺,其特征在在于,所述步骤(1)中,烧结烟气中NO的含量为200ppm~1000ppm, O_2 含量为12%~18%, SO_2 含量为200ppm~3000ppm, CO_2 含量为4~10%,余量为 N_2 。

3. 如权利要求1所述的工艺,其特征在在于,所述步骤(1)中,双氧水和高锰酸钾的雾化是采用空气压缩式雾化器雾化、高速旋转雾化器雾化、超声波雾化器雾化或利用烧结烟气余热进行闪蒸雾化。

4. 如权利要求1~3任一项所述的工艺,其特征在在于,所述步骤(2)中,氨水的质量百分比浓度为1%~10%。

一种基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烧结烟气的净化工艺,尤其涉及一种结合现有烧结烟气氨硫铵法脱硫净化工艺,采用基于雾化双氧水和高锰酸钾溶液一步气相氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺。

背景技术

[0002] NO是烧结烟气中的NO_x的主要成分,而含NO_x的废气能对环境造成严重破坏,它是产生光化学烟雾和硝酸型酸雨等污染的主要物质之一。NO极难溶于水以及很难被碱液吸收,为了脱除烧结烟气中的NO,需要将NO氧化为NO₂或其他高价含氮化合物。而氧化NO的方法大体上可以分为以下三种:液相氧化、气相氧化和催化氧化。采用氯酸(HClO₃)氧化烟气中的NO是液相氧化的一种,该方法主要用在同时对烟气进行同时脱硫脱硝的氯酸氧化工艺中。氯酸氧化法脱除NO_x的效率高,且对入NO_x浓度的变化适应性强,并能同时脱除有毒微量金属元素,但是氯酸氧化吸收液制备水平较高,对材料、工艺要求严格,且运输困难。

[0003] 公开号为CN102343212A的中国专利申请公开了一种臭氧和过氧化氢协同氧化结合湿法吸收的脱硝工艺,在该专利中采用O₃和H₂O₂协同氧化NO,H₂O₂需要被臭氧激活后才能很好的将NO氧化为高价态氮氧化物;NO的氧化转化过程不仅需要H₂O₂作为氧化剂,还需要O₃作为活化剂和副氧化剂,产生O₃的耗电量大,能耗高,氧化转化的运行成本高。申请号为201510186321的中国专利申请公开了一种部分氧化吸收并资源化的烟气脱硝方法以及申请号为200810121594的中国专利申请公开了一种液相氧化-吸收两段式湿法烟气脱硝工艺,这两个专利均采用液相氧化法,即需要调配大容量的氧化剂吸收液来对气体进行氧化转化。在上述两个专利中采用高锰酸钾、亚氯酸钠、次氯酸钠、双氧水、二氧化氯中的一种或几种调配成溶液进行NO的溶液氧化;由于氧化剂的氧化还原电位与溶液的pH值有关,因此该工艺必须消耗大量酸来对溶液pH值进行调控,而当多种氧化剂一起使用时存在氧化剂成分过于复杂而导致吸收液难以资源化的问题,当采用含氯强氧化剂时会导致过量氧化成的NO₂不能被完全吸收产生尾气中NO₂含量较高的问题,而当采用单一双氧水时,双氧水质量百分比高达5%,并且该工艺回收产物为亚硝酸盐或硝酸盐。申请号为201410137421的中国专利公开了一种气相氧化-液相氧化-吸收三段式干湿法烟气脱硝工艺,其工艺首先需要经臭氧气相氧化再结合上述专利提到的相关氧化剂进行液相氧化,其烟气中NO需采用气相与液相的二次氧化,工艺环节多,成本高。专利申请200810060957.X公开了一种以ZSM-5型分子筛为催化剂催化氧化NO的方法。在该方法中,以ZSM-5型分子筛为催化剂,以有氧NO_x废气中的O₂为氧化剂,在0~100℃的条件下将NO氧化为NO₂。ZSM-5型分子筛为催化剂具有良好的低温催化活性,但是H型或Na型ZSM-5型分子筛的制作需将ZSM-5型分子筛在80~150℃的温度下干燥1~5h,再在450~650℃的温度下焙烧2~8h,然后用催化剂成型机将其压制成型,最后过筛得0.6~0.9mm的颗粒作为NO氧化的催化剂,制作催化剂的流程长,耗能和成本高,并且该催化剂容易使人中毒、操作环境差,而且还会导致设备堵塞等。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有液相氧化吸收工艺技术的不足或需多段氧化环节的要求,提供一种工艺简单、成本低廉的基于双氧水和高锰酸钾雾化气相氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,包括以下步骤:

[0007] (1)将烧结烟气通入预氧化反应器中,同时将雾化的双氧水/高锰酸钾混合物喷入到预氧化反应器中与所述烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行气相预氧化处理;

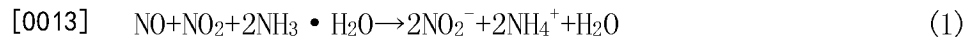
[0008] (2)将经过步骤(1)预氧化处理的烧结烟气通入到加有氨水的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行同步脱硫脱硝处理,并回收产物,其中回收的产物为硫铵和氮铵复合肥。

[0009] 上述的工艺,优选的,所述步骤(1)中,烧结烟气中NO的含量为200ppm~1000ppm, O₂含量为12%~18%, SO₂含量为200ppm~3000ppm, CO₂含量为4~10%, 余量为N₂。

[0010] 上述的工艺,优选的,所述步骤(1)中,烧结烟气通入预氧化反应器的流量为10L/min, 烧结烟气的温度为80~200℃。优选的,烧结烟气的温度为80~140℃。

[0011] 上述的工艺,优选的,所述步骤(1)中,双氧水与高锰酸钾的摩尔比为20:1~26:1; 双氧水的喷入量与烧结烟气中NO的摩尔比为0.4:1~2.0:1。双氧水和高锰酸钾在雾化前无需加热或经紫外光照射活化,只需要用雾化装置在常温下雾化喷入即可。所述的雾化装置可以采用空气压缩式雾化器、高速旋转雾化器、超声波雾化器或利用烧结烟气余热进行闪蒸雾化。雾化双氧水和高锰酸钾混合物以细小液滴的形式存在,颗粒直径小于5微米,充分保证雾化的双氧水和高锰酸钾混合物在烧结烟气中具有良好的气相性质和反应活性。

[0012] 上述的工艺,优选的,所述步骤(2)中,氨水为氨法脱硫过程加入的氨水,氨水的质量百分比浓度为1%~10%。氨水除了作为SO₂的吸收剂外,还可以作为NO氧化转化的催化剂,结合预氧化烧结烟气中的双氧水和高锰酸钾混合物将未氧化完的NO氧化转化成NO₂或含氮化合物,即在烧结烟气预氧化过程中,部分NO被H₂O₂和·OH自由基及KMnO₄氧化为HNO₃、HNO₂和少量NO₂,氧化产物NO₂易被氧化为HNO₃;同时部分SO₂被氧化为H₂SO₄,这些氧化产物容易被NH₃·H₂O和(NH₄)₂SO₃吸收而转变为硫铵及氮铵,在这过程中NO和NO₂与氨水发生反应,被催化氧化生成NO₂⁻和NO₃⁻,发生式(1)和式(2)所述的反应:



[0015] 本发明是针对除尘后的烧结烟气,利用双氧水与高锰酸钾的混合物联合氨水对其中的NO进行氧化转化:先以雾化方式将双氧水和高锰酸钾混合物液相转化为气相,然后作为烧结烟气中NO气相氧化转化的氧化剂对烧结烟气进行预氧化,再将经过预氧化后的烟气通入氨水中,利用氨法脱硫过程加入的氨水作为NO氧化转化的催化剂,结合预氧化烧结烟气中的双氧水和高锰酸钾混合物将未氧化完的NO氧化转化成NO₂或含氮化合物,从而达到脱硝的技术效果,并同步实现脱硫,同步脱硫脱硝率最高可达100%。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0017] (1)本发明采用雾化技术将传统的液相氧化或气相联合液相氧化方式转化为一步

气相氧化,避免了溶液的pH调控或多段氧化环节,即直接将液体的双氧水和高锰酸钾溶液在常温下雾化转化为气相微细液滴,进一步提高氧化剂的氧化能力,强化对NO的氧化效果。该工艺氧化剂种类简单,工艺环节少,而且双氧水用量大幅度减少,只需要相当于烧结烟气中NO的0.4:1~2.0:1摩尔比。由于氧化剂无需加热或经紫外光照射活化,可减少能源消耗,降低成本。

[0018] (2) 本发明利用已有且成熟的氨法烟气脱硫系统,经预氧化的烧结烟气可在同一装置中达到高效的同时脱硫脱硝效果。

[0019] (3) 本发明的氨水相对于其他催化NO氧化转化的催化剂相比,氨水价格低廉,来源广泛,氨水所需浓度低,而且在氨法脱硫过程中氨水是必须使用的一种脱硫添加剂。

[0020] (4) 本发明的同步脱硫脱硝效率高,最高可达到100%的双脱效果。

[0021] (5) 本发明只需在现有的氨法脱硫塔前的烟气管道增加一个预氧化反应器,与现有氨法脱硫或湿法脱硫工艺结合进行烧结烟气同步脱硫脱硝,其基建投资和运行成本低。

[0022] (6) 本发明的工艺过程中无废物产生,清洁环保,脱硫脱硝后的产物为硫酸铵和氮铵复合肥,变废为宝。

具体实施方式

[0023] 为了便于理解本发明,下文将结合较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0024] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0025] 除有特别说明,本发明中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

[0026] 实施例1:

[0027] 一种本发明的基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,在反应器中通入模拟烧结烟气,包括以下步骤:

[0028] (1) 将烧结烟气(NO的含量为517ppm, O₂含量为14%, SO₂含量为1000ppm, CO₂含量为6%,其余气体为N₂,烟气温度为100℃)以10L/min的流量通入预氧化反应器中,同时将双氧水/高锰酸钾混合物(双氧水与高锰酸钾的摩尔比为24:1,双氧水与烧结烟气中的NO的摩尔比为1.0)经过空气压缩式雾化器雾化后喷入到预氧化反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行预氧化处理;烧结烟气中NO的氧化率为34.20%。

[0029] (2) 将经过步骤(1)预氧化处理的烟气通入到加有氨水(氨水质量百分比浓度2%)的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行深度同步脱硫脱硝处理并回收产物(硫酸铵和氮铵复合肥),脱硫率达98%,脱硝率85%。

[0030] 实施例2:

[0031] 一种本发明的基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,在反应器中通入模拟烧结烟气,包括以下步骤:

[0032] (1) 将烧结烟气(NO的含量为705ppm, O₂含量为14%, SO₂含量为1200ppm, CO₂含量为6%,其余气体为N₂,烟气温度为120℃)以10L/min的流量通入预氧化反应器中,同时将双氧

水/高锰酸钾混合物(双氧水与高锰酸钾的摩尔比为20:1,双氧水与烧结烟气中的NO的摩尔比为1.0)经过空气压缩式雾化器雾化后喷入到预氧化反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行预氧化处理;烧结烟气中NO的氧化率为29.02%。

[0033] (2)将经过步骤(1)预氧化处理的烟气通入到加有氨水(氨水的质量百分比浓度4%)的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行深度同步脱硫脱硝处理并回收产物(硫铵和氮铵复合肥),脱硫率达100%,脱硝率80%。

[0034] 实施例3:

[0035] 一种本发明的基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,在反应器中通入模拟烧结烟气,包括以下步骤:

[0036] (1)将烧结烟气(NO的含量为821ppm, O_2 含量为14%, SO_2 含量为1400ppm, CO_2 含量为8%,其余气体为 N_2 ,烟气温度为140℃)以10L/min的流量通入预氧化反应器中,同时将双氧水/高锰酸钾混合物(双氧水与高锰酸钾的摩尔比为20:1,双氧水与烧结烟气中的NO的摩尔比为0.8)经过高速旋转雾化器雾化后喷入到预氧化反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行预氧化处理;烧结烟气中NO的氧化率为25.51%。

[0037] (2)将经过步骤(1)预氧化处理的烟气通入到加有氨水(氨水的质量百分比浓度为10%)的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行深度同步脱硫脱硝处理并回收产物(硫铵和氮铵复合肥),脱硫率达100%,脱硝率90%。

[0038] 实施例4:

[0039] 一种本发明的基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,在反应器中通入模拟烧结烟气,包括以下步骤:

[0040] (1)将烧结烟气(NO的含量为821ppm, O_2 含量为16%, SO_2 含量为1400ppm, CO_2 含量为8%,其余气体为 N_2 ,烟气温度为140℃)以10L/min的流量通入预氧化反应器中,同时将双氧水/高锰酸钾混合物(双氧水与高锰酸钾的摩尔比为24:1,双氧水与烧结烟气中的NO的摩尔比为1.2)经过超声波雾化器雾化后喷入到预氧化反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行预氧化处理;烧结烟气中NO的氧化率为45.51%。

[0041] (2)将经过步骤(1)预氧化处理的烟气通入到加有氨水(氨水的质量百分比浓度为4%)的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行深度同步脱硫脱硝处理并回收产物(硫铵和氮铵复合肥),脱硫率达100%,脱硝率100%。

[0042] 实施例5:

[0043] 一种本发明的基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,在反应器中通入模拟烧结烟气,包括以下步骤:

[0044] (1)将烧结烟气(NO的含量为517ppm, O_2 含量为14%, SO_2 为1200ppm, CO_2 含量为8%,其余气体为 N_2 ,烟气温度为180℃)以10L/min的流量通入预氧化反应器中,同时将双氧水/高锰酸钾混合物(双氧水与高锰酸钾的摩尔比为26:1,双氧水与烧结烟气中的NO的摩尔比为0.8)经过超声波雾化器雾化后喷入到预氧化反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行预氧化处理;烧结烟气中NO的氧化率为60.21%。

[0045] (2)将经过步骤(1)预氧化处理的烟气通入到加有氨水(氨水的质量百分比浓度为2%)的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行深度同步脱硫脱硝处理并回收产物(硫铵和氮铵复合肥),脱硫率达100%,脱硝率98%。

[0046] 实施例6:

[0047] 一种本发明的基于双氧水和高锰酸钾氧化NO强化烧结烟气同步脱硫脱硝的工艺,在反应器中通入模拟烧结烟气,包括以下步骤:

[0048] (1)将烧结烟气(NO的含量为517ppm, O₂含量为14%, SO₂为2000ppm, CO₂含量为8%,其余气体为N₂,烟气温度为120℃)以10L/min的流量通入预氧化反应器中,同时将双氧水/高锰酸钾混合物(双氧水与高锰酸钾的摩尔比为24:1,双氧水与烧结烟气中的NO的摩尔比为2.0)经过烧结烟气余热闪蒸雾化后喷入到预氧化反应器中与烧结烟气进行充分接触,对烧结烟气进行预氧化处理;烧结烟气中NO的氧化率为70%。

[0049] (2)将经过步骤(1)预氧化处理的烟气通入到加有氨水(氨水的质量百分比浓度为4%)的氨法烟气脱硫塔中,对烧结烟气进行深度同步脱硫脱硝处理并回收产物(硫铵和氮铵复合肥),脱硫率达100%,脱硝率100%。