



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103752151 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201310754094.7

(22) 申请日 2013.12.31

(73) 专利权人 浙江天蓝环保技术股份有限公司  
地址 311202 浙江省杭州市萧山区北干街道  
兴议村

(72) 发明人 王岳军 莫建松 程常杰

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2006113997 A1, 2006.11.02, 全文.

EP 0301272 A2, 1989.02.01, 全文.

CN 102716648 A, 2012.10.10, 说明书第  
0028段, 第0042-0046段及附图1.

CN 101254932 A, 2008.09.03, 全文.

CN 1990089 A, 2007.07.04, 全文.

CN 101352645 A, 2009.01.28, 全文.

CN 103212281 A, 2013.07.24, 全文.

CN 101879404 A, 2010.11.10, 全文.

CN 202823136 U, 2013.03.27, 全文.

WO 9922847 A1, 1999.05.14, 全文.

审查员 郝振兴

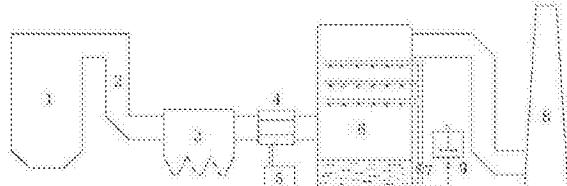
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺，包括如下步骤：(1) 锅炉烟气经除尘处理后进入静态混合器，同时向静态混合器中喷入臭氧，臭氧与烟气反应得到混合气体；(2) 所述混合气体从吸收塔底部送入脱硝吸收塔中，向脱硝吸收塔的塔釜中添加亚硫酸镁浆液，循环泵将亚硫酸镁浆液打入脱硝吸收塔上部，进行喷淋循环吸收，对混合气体进行脱硝；(3) 脱硝后的净烟气经烟囱排出。本发明利用亚硫酸根吸收的方法，保证了整体工艺的脱硝性能维持在一个较高的水平，实现烟气中的氮氧化物的高效性。



1. 一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 锅炉烟气经除尘处理后进入静态混合器, 同时向静态混合器中喷入臭氧, 臭氧与烟气反应得到完全氧化后的混合气体;

(2) 所述混合气体从脱销吸收塔底部送入脱硝吸收塔中, 向脱硝吸收塔的塔釜中添加亚硫酸镁浆液, 循环泵将亚硫酸镁浆液打入脱硝吸收塔上部, 进行喷淋循环吸收, 对混合气体进行脱硝;

(3) 脱硝后的净烟气经烟囱排出;

所述亚硫酸镁浆液的质量浓度为 1%~15%; 所述亚硫酸镁浆液中还加入氧化抑制剂;

所述氧化抑制剂为二丁基苯酚和叔丁基对羟基茴香醚中的至少一种;

所述亚硫酸镁浆液中氧化抑制剂的浓度为 2~10000ppm。

2. 根据权利要求 1 所述亚硫酸镁烟气脱硝工艺, 其特征在于, 所述吸收塔内的液气比为 1~30L/m<sup>3</sup>, pH 范围为 4~11。

3. 根据权利要求 1 所述亚硫酸镁烟气脱硝工艺, 其特征在于, 臭氧的加入量是 NO 摩尔系数的 0.5~2.5 倍。

4. 根据权利要求 1 所述亚硫酸镁烟气脱硝工艺, 其特征在于, 所述静态混合器为文丘里混合器、格栅式混合器或旋流板式混合器。

## 一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术领域，涉及燃煤锅炉等烟气的处理工艺，具体涉及一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺。

### 背景技术

[0002] 烟气脱硝的主要方法有选择性催化还原技术(SCR)、选择性非催化还原技术(SNCR)、湿法络合吸收技术、氧化—吸收技术等。SCR是目前最常用的脱硝方法，该技术虽然脱硝效率高，但是基础投资、运行费用昂贵。此外，该技术对中、高硫煤的适应性差，烟气中的硫组分可降低催化剂寿命，而我国产的煤含硫量普遍较高。因此，从我国目前的国情来看，SCR技术难以在国内大力推广。

[0003] 为了开发经济可行的烟气脱硝技术，各种氧化—吸收脱硝技术相继被提出。它们是利用气相或液相氧化方法将烟气氮氧化物  $\text{NO}_x$  中溶解度较小的一氧化氮 NO 氧化成二氧化氮  $\text{NO}_2$ 、五氧化二氮  $\text{N}_2\text{O}_5$  等，然后再用碱性、氧化性或者还原性的吸收液将其吸收。与 SCR 技术相比，氧化—吸收脱硝技术的投资、运行费用较低，脱硝效率高，对煤种的适应性较好，可应用于各种规模的锅炉。

[0004] 公开号为 CN1768902 的中国发明专利说明书分别公开了一种锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法。其将碱液作为吸收剂，吸收经过一定程度氧化的氮氧化物，主要思路是利用臭氧  $\text{O}_3$ 、液相强氧化剂或催化氧化手段将一氧化氮部分或全部氧化成二氧化氮时，碱液对氮氧化物吸收的效率并不高；而利用臭氧将一氧化氮全部氧化成五氧化二氮时，脱硝效率能得到极大的提高，但由于五氧化二氮的不稳定性，以及臭氧产生成本和臭氧逃逸等存在的问题，故应用仍受到一定的限制。

[0005] 公开号为 101053750 的中国发明专利说明书公开了一种烟气联合脱硫脱硝的方法，利用光催化反应器在紫外光和催化剂的作用下将烟气中的 NO 氧化为  $\text{NO}_2$ ，后端利用双碱法吸收反应器吸收，指出反应生成物中的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与烟气中的  $\text{NO}_2$  反应，可以将  $\text{NO}_2$  还原为  $\text{N}_2$  排出。但是此工艺中，光催化氧化 NO 技术尚不成熟，目前的应用推广会受到限制，且亚硫酸根的消耗速率较快，若采用亚硫酸钠作为工业应用的吸收剂，会导致成本过高的问题，相比之下，亚硫酸镁的成本较低，适合在工业应用中推广。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺，利用亚硫酸根吸收的方法，保证了整体工艺的脱硝性能维持在一个较高的水平，同时实现脱硝的高效性。

[0007] 一种亚硫酸镁烟气脱硝工艺，包括如下步骤：

[0008] (1) 锅炉烟气经除尘处理后进入静态混合器，同时向静态混合器中喷入臭氧，臭氧与烟气反应得到完全氧化后的混合气体；

[0009] (2) 所述混合气体从吸收塔底部送入脱硝吸收塔中，向脱硝吸收塔的塔釜中添加亚硫酸镁浆液，循环泵将亚硫酸镁浆液打入脱硝吸收塔上部，进行喷淋循环吸收，对混合气

体进行脱硝；

[0010] (3) 脱硝后的净烟气经烟囱排出。

[0011] 实现本发明的脱硝装置包括依次连接的锅炉烟道、除尘器、脱硝吸收塔和烟囱，还包括：设置在除尘器与脱硝吸收塔之间的静态混合器；与所述静态混合器连接的臭氧发生器；与所述脱硝吸收塔连通的亚硫酸镁配料池。

[0012] 针对除尘后的锅炉烟气，在静态混合装置内喷入臭氧，使烟气和臭氧均匀混合，烟气中的一氧化氮被氧化成易被吸收的高价态氮氧化物(包括二氧化氮和五氧化二氮等)。然后将烟气通进脱硝吸收塔，在脱硝吸收塔的顶端，采用亚硫酸镁浆液进行喷淋吸收。

[0013] 同时，在脱硝吸收塔底部的亚硫酸镁溶液中，加入氧化抑制剂，对亚硫酸根的氧化过程进行抑制，保证浆液中的亚硫酸根含量维持在工艺所需的浓度上，从而获得更高的脱硝效率。

[0014] 本发明针对锅炉烟气的脱硝工艺，要求烟气经过除尘处理，优选控制温度在80-200 摄氏度、含尘量低于 100mg/m<sup>3</sup>。

[0015] 作为优选，所述亚硫酸镁浆液的质量浓度为 1% ~ 15%，进一步优选浓度为 5% ~ 10%。

[0016] 作为优选，所述吸收塔内的液气比为 1-30L/m<sup>3</sup>，进一步优选为 3 ~ 10L/m<sup>3</sup>，更优选为 5L/m<sup>3</sup>；pH 范围为 3 ~ 11，更优选，pH 为 4 ~ 5，最优选为 5。

[0017] 作为优选，臭氧的加入量是 NO 摩尔系数的 0.5 ~ 2.5 倍，更优选为 1.1 ~ 1.2，最优选为 1.2。

[0018] 最优选地，所述亚硫酸镁浆液的质量浓度为 10%，所述吸收塔内的液气比为 5L/m<sup>3</sup>，pH 值为 5，臭氧的加入量是 NO 摩尔系数的 1.2 倍，吸收塔为喷淋吸收塔，塔内的喷淋层数为 6 层。

[0019] 作为优选，所述亚硫酸镁浆液中还加入氧化抑制剂。

[0020] 作为优选，所述氧化抑制剂为亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、二丁基苯酚、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠和叔丁基对羟基茴香醚中的至少一种。

[0021] 进一步优选，所述亚硫酸镁浆液中氧化抑制剂的浓度为 2 ~ 10000ppm。

[0022] 作为优选，所述静态混合器为文丘里混合器、格栅式混合器或旋流板式混合器。

[0023] 作为优选，所述的脱硝吸收塔的主要塔型为喷淋塔或填料塔。当选择喷淋吸收塔时，喷淋吸收塔内的喷淋层数为 3 ~ 6 层。

[0024] 最优选地，具体按如下工艺步骤依次进行处理：

[0025] 1) 在亚硫酸镁配料池中配置所需的亚硫酸镁浆液通入脱硝吸收塔，亚硫酸镁浆液的固体浓度为 1% ~ 15%；

[0026] 2) 锅炉尾气经过除尘后，从底部进入脱硝吸收塔，通过循环泵将塔底的亚硫酸镁浆液从顶部喷入塔内；

[0027] 3) 来自臭氧发生器的臭氧通过风机鼓入静态混合器，与烟气混合均匀后，直接进入脱硝吸收塔；

[0028] 4) 在脱硝吸收塔的底部浆液中，加入氧化抑制剂；

[0029] 5) 控制液气比为 1-30L/m<sup>3</sup>，pH 范围在 4 ~ 11，净化烟气由烟囱排出。

[0030] 本发明工艺具有如下技术效果：针对尾气中氮氧化物含量较高的锅炉烟气，提供

了一种基于湿法吸收技术的脱硝工艺,相比于一般湿法吸收脱硝工艺,本工艺针对氮氧化物具有较高的吸收效率,且吸收产物为氮气,能实现吸收产物的无害化处理。

## 附图说明

[0031] 图 1 是本发明装置结构示意图。

[0032] 图中所示附图标记如下:

[0033] 1- 燃煤锅炉 2- 锅炉烟道 3- 除尘器

[0034] 4- 静态混合器 5- 臭氧发生器 6- 脱硝吸收塔

[0035] 7- 循环泵 8- 烟囱 9- 亚硫酸镁配料池。

## 具体实施方式

[0036] 如图 1 所示,一种亚硫酸镁脱硝的烟气处理装置,包括除尘器、静态混合器、吸收塔和烟囱。

[0037] 燃煤锅炉 1 通过烟道连接至除尘器 3,除尘器 3 连接至静态混合器 4,臭氧发生器 5 连接至该静态混合器 4,静态混合器 4 通过烟道连接吸收塔 6 的烟气入口,吸收塔为湿法吸收塔,该例中具体为喷淋吸收塔,喷淋吸收塔内的喷淋层数为 3 ~ 6 层,通过循环泵 7 实现吸收塔内吸收浆液的循环喷淋。

[0038] 吸收塔 6 外设置亚硫酸镁配料池 9,亚硫酸镁配料池 9 与吸收塔 6 内的塔釜连通;吸收塔 6 顶部带有烟气出口,烟气出口通过烟道连接烟囱 8。

[0039] 静态混合器采用文丘里混合器、格栅式混合器或旋流板式混合器中一种。

[0040] 本发明的工艺流程如下:

[0041] 1) 在亚硫酸镁配料池中配置所需的亚硫酸镁浆液通入脱硝吸收塔,亚硫酸镁浆液的固体浓度为 1% ~ 15%;

[0042] 2) 锅炉尾气经过除尘后,从底部进入脱硝吸收塔,通过循环泵将塔底的氧化镁浆液从顶部喷入塔内;

[0043] 3) 来自臭氧发生器的臭氧通过风机鼓入静态混合器,与烟气混合均匀后,直接进入脱硝吸收塔;

[0044] 4) 在脱硝吸收塔的底部浆液中,加入氧化抑制剂;

[0045] 5) 控制液气比为 1~30L/m<sup>3</sup>, pH 范围在 4 ~ 11,净化烟气由烟囱排出

[0046] 实施例 1

[0047] 用本发明的装置和工艺,在 5m<sup>3</sup>/h 规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气量 5m<sup>3</sup>/h,烟气组分如下:O<sub>2</sub> 为 5%, NO 为 200ppm, 其余为氮气, 烟气温度 150 摄氏度, 压力 1 个大气压。

[0048] 采用喷淋装置吸收,喷淋层数为六层,液气比为 5L/m<sup>3</sup>, pH 控制在 5。采用 10% 石膏浆液进行吸收,则脱硝率在 10 ~ 15%。若将臭氧按照摩尔比 O<sub>3</sub>:NO = 1.1 的比例喷入,充分混合氧化后,出口处 NO 的氧化率可达 90%,后采用 5%MgSO<sub>3</sub> 浆液吸收,加入 0.1% 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为氧化抑制剂,脱硝效率可达 85% 以上。

[0049] 实施例 2

[0050] 用本发明的装置和工艺,在 5m<sup>3</sup>/h 规模的实验模拟装置上模拟烟气脱硝过程。烟气

量  $5\text{m}^3/\text{h}$ , 烟气组分如下 : $\text{O}_2$  为 10%, NO 为 230ppm, 其余为氮气, 烟气温度 100 摄氏度, 压力 1 个大气压。采用喷淋装置吸收, 喷淋层数为六层, 液气比为  $5\text{L}/\text{m}^3$ , pH 控制在 5。臭氧按照摩尔比  $\text{O}_3:\text{NO} = 1.2$  的比例喷入, 出口处 NO 的氧化率可达 95%。若采用 10% 石膏浆液进行吸收, 则脱硝率在 40%; 若采用 5% $\text{MgSO}_3$  浆液吸收, 加入 0.5% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  作为氧化抑制剂, 脱硝效率可达 85% 以上。

[0051] 实施例 3

[0052] 用本发明的装置和工艺, 烟气流量为  $6000\text{Nm}^3/\text{h}$ , 烟气组分如下 : $\text{O}_2$  为 9%, NO 为 250ppm, 其余为氮气, 烟气温度 100 摄氏度, 压力 1 个大气压。采用喷淋装置吸收, 喷淋层数为六层, 液气比为  $5\text{L}/\text{m}^3$ , pH 控制在 6。臭氧按照摩尔比  $\text{O}_3:\text{NO} = 1.2$  的比例喷入, 出口处 NO 的氧化率可达 95%, 若采用 10% 石膏浆液进行吸收, 则脱硝率在 45%; 若采用 10% $\text{MgSO}_3$  浆液吸收, 加入 0.5% 的二丁基苯酚作为氧化抑制剂, 脱硝效率可达 85% 以上。

[0053] 实施例 4

[0054] 用本发明的装置和工艺, 烟气流量为  $4500\text{Nm}^3/\text{h}$ , 烟气组分如下 : $\text{O}_2$  为 8%, NO 为 350ppm, 其余为氮气, 烟气温度 120 摄氏度, 压力 1 个大气压。采用喷淋装置吸收, 喷淋层数为六层, 液气比为  $5\text{L}/\text{m}^3$ , pH 控制在 7。臭氧按照摩尔比  $\text{O}_3:\text{NO} = 1.2$  的比例喷入, 出口处 NO 的氧化率可达 95%, 若采用 10% 石膏浆液进行吸收, 则脱硝率在 45%; 若采用 10% $\text{MgSO}_3$  浆液吸收, 加入 0.5% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  作为氧化抑制剂, 结合喷淋吸收装置, 脱硝效率可达 85% 以上。

[0055] 实施例 5

[0056] 用本发明的装置和工艺, 烟气流量为  $4500\text{Nm}^3/\text{h}$ , 烟气组分如下 : $\text{O}_2$  为 10%, NO 为 150ppm, 其余为氮气, 烟气温度 120 摄氏度, 压力 1 个大气压。采用喷淋装置吸收, 喷淋层数为四层, 液气比为  $5\text{L}/\text{m}^3$ , pH 控制在 6。臭氧按照摩尔比  $\text{O}_3:\text{NO} = 1.2$  的比例喷入, 出口处 NO 的氧化率可达 95%, 若采用 10% 石膏浆液进行吸收, 则脱硝率在 45%; 若采用 10% $\text{MgSO}_3$  浆液吸收, 加入 0.4% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  作为氧化抑制剂, 结合喷淋吸收装置, 脱硝效率可达 80% 以上。

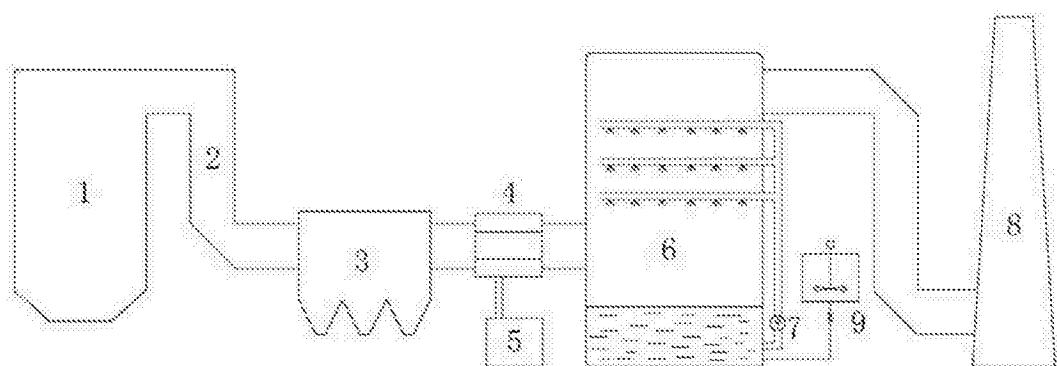


图 1