

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/76 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510025131.6

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100361732C

[22] 申请日 2005.4.15

[21] 申请号 200510025131.6

[73] 专利权人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号

共同专利权人 清华大学

[72] 发明人 王 敏 张 明 沈忠群 张 毅

[56] 参考文献

JP2001239131A 2001.9.4

CN1332029A 2002.1.23

CN2616279Y 2004.5.19

审查员 万俊杰

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 薛 琦

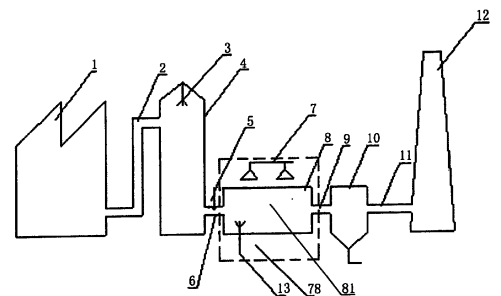
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电子束烟气脱硫脱硝的方法及其装置

[57] 摘要

本发明公开了一种电子束烟气脱硫脱硝的方法，其主要是在现有技术的辐照反应前喷入氧化剂溶液。本发明还公开一种电子束烟气脱硫脱硝的装置，其主要在现有装置的辐射反应器的辐照区前端设有至少一个用于喷出氧化剂溶液的喷嘴系统。本发明具有提高二氧化硫和氮氧化物的脱除率或降低电子束烟气脱硫脱硝净化装置的工程造价和耗电量等优点。



1、一种电子束烟气脱硫脱硝的方法，其包括下列步骤：

1) 将锅炉产生的含二氧化硫、氮氧化物的烟气冷却调湿；

2) 加入氨气与烟气混合；

3) 将混合烟气进行电子束辐照而反应，从而使烟气中的二氧化硫、氮氧化物生成硫酸铵和硝酸铵而被除去，实现了烟气净化；

其特征在于该方法在步骤3)的电子束辐照反应之前、在烟气中喷入氧化剂溶液。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于该氧化剂为过氧化物、过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾中的一种或几种。

3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于该过氧化物选自于过氧化氢、过氧化钠和过氧化钾中的一种或几种。

4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于该烟气体积与所喷入的氧化剂溶液质量比为 $10000\text{Nm}^3: 20\text{-}180\text{kg}$ ，该氧化剂溶液中氧化剂与水的质量比为 $1: 50\text{-}4000$ 。

5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所喷入的氧化剂溶液的液滴粒径在 $200\ \mu\text{m}$ 以下。

6、根据权利要求1-5任一项所述的方法，其特征在于所述在烟气中喷入氧化剂溶液是指在与氨气混合后的烟气中喷入。

7、一种电子束烟气脱硫脱硝的装置，其包括有与锅炉相连的第一烟道；与该烟道相连的烟气预处理塔，该烟气预处理塔上安装有喷出冷却调湿水的第一喷嘴系统；一端与该烟气预处理塔相连的第二烟道，其上设有喷出氨气的管路；与该第二烟道的另一端连接的辐照反应系统，该辐照反应系统包括有产生电子束并进行电子束辐照反应的电子加速器系统及辐照反应器，该电子加速器系统安装于辐照反应器的辐照区上方；其特征在于该装置在辐照区之前的区域设有至少一个用于喷出氧化剂溶液的喷嘴系统。

8、根据权利要求7所述的装置，其特征在于该用于喷出氧化剂溶液的喷嘴系统设于辐照反应系统的辐照反应器上，称为第二喷嘴系统。

9、根据权利要求8所述的装置，其特征在于该第二喷嘴系统与辐照区的距离为1.5-4.5米。

10、根据权利要求7、8或9所述的装置，其特征在于该喷出氧化剂溶液的喷嘴系统为雾化喷嘴系统。

电子束烟气脱硫脱硝的方法及其装置

技术领域

本发明涉及烟气净化领域，特别设计一种处理燃煤锅炉所产生的烟气中二氧化硫和氮氧化物的电子束烟气脱硫脱硝的方法及其装置。

背景技术

由燃煤锅炉所产生的烟气所含有的二氧化硫和氮氧化物的排放给大气环境带来了严重污染，二氧化硫和氮氧化物也是产生酸雨的主要大气污染物，所以烟气脱硫脱硝的净化工作是我国目前环境污染物治理的重要方面。

电子束烟气脱硫脱硝技术是一种新发展起来的燃煤烟气净化工艺，目前该技术已发展到了工业应用的起步阶段。图 1 为现有电子束烟气脱硫脱硝的装置结构示意图，其脱硫脱硝的方法处理工艺是先将燃煤锅炉 1 产生的烟气经第一烟道 2 送入烟气预处理塔 4，该预烟气预处理塔 4 上安装有第一喷嘴系统 3，可喷出冷却水使烟气降温增湿到脱除反应进行的适宜条件，再将烟气经第二烟道 6 送入辐照反应系统 78 的辐照反应器 8 中，该辐照反应系统 78 由辐照反应器 8 和电子加速器系统 7 组成，而在该第二烟道 6 上安装有管路 5，可使烟气在进入辐照反应器 8 前加入一定化学当量的氨，随后混合烟气由安装在辐照反应器 8 的辐照区 81 上的电子加速器系统 7 引出的电子束辐照，经一系列化学反应后，烟气中的二氧化硫和氮氧化物生成硫酸铵和硝酸铵产物，同处理后的烟气一起经第三烟道 9 及用副产物收集器 10 收集这些产物，并将之作为农用化肥，一同经第三烟道 9 及副产物收集器 10 出来的处理后的烟气经第四烟道 11 后通过烟囱 12 排入大气（参见文献 1：邵德荣，韩宾兵，成都电厂电子束烟气脱硫示范工程，中国电力，1998，Vol 31(11):42-47；文献 2：Andrzej G. Chmielewski, Janusz Licki, Andrzej

Pawelec, Bogdan Tyminski, Zbigniew Zimek, Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment, 71(2004): 439-442)。

上述技术的基本原理是：工厂排烟中的 N_2 、 O_2 和所含水份经高能电子束辐照后，产生大量的 $\cdot OH$ 、 O 、 $HO_2\cdot$ 等氧化自由基，这些自由基与烟气中 SO_2 和 NO_x 产生氧化反应并生成 H_2SO_4 和 HNO_3 ，所生成的雾状 H_2SO_4 和 HNO_3 与注入反应器中的 NH_3 相互作用生成白色粉状的硫酸铵和硝酸铵，硫酸铵和硝酸铵作为最终副产物可直接用作农用化肥。

现有的电子束烟气脱硫脱硝技术存在着如下问题：（1）脱硫脱硝在一个装置中同时进行，不能兼顾脱硫和脱硝的不同反应特性，例如反应温度，脱除效果尤其是脱硝效果不够理想，这是因为现有技术中在烟气降温增湿时采用的一般冷却温度 $60-65^\circ C$ 更偏向于脱硫反应，而氮氧化物的脱除主要依赖于电子束辐照所产生的活性自由基。（2）电子加速器的能耗较大，如要达到较高的脱硫率和脱硝率，所需的电子加速器功率比较大。

发明目的

本发明的目的是为了解决上述技术问题，提供一种电子束烟气脱硫脱硝的方法及其装置。

本发明的目的之一是通过下述技术方案来实现：

一种电子束烟气脱硫脱硝的方法，其包括下列步骤：

- 1) 将锅炉产生的含二氧化硫、氮氧化物的烟气降温增湿；
- 2) 加入氨气与烟气混合；
- 3) 将混合烟气进行电子束辐照而反应，从而使烟气中的二氧化硫、氮氧化物生成硫酸铵和硝酸铵而被除去，实现了烟气净化；

本发明方法还在步骤 3) 的电子束辐照反应之前、在烟气中喷入氧化剂溶液。

其中，该氧化剂最好选自于过氧化物，例如过氧化氢、过氧化钾和过氧化钠，以及过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾中的一种或几种。

该烟气体积与所喷入的氧化剂溶液质量比较佳选择为 10000Nm^3 ：20-180kg，而该氧化剂溶液中氧化剂与水的质量比较佳的为 1：50-4000。

本发明所喷入的氧化剂溶液的液滴粒径在 $200\mu\text{m}$ 以下，一般为 $20\sim 200\mu\text{m}$ 。众所周知，液滴粒径越小，表面积越大，对化学反应来说效果越佳。

在本发明一较佳例中，所述在烟气中喷入氧化剂溶液是指在与氨气混合后的烟气中喷入。

本发明的另一目的是通过下述技术方案来实现：

一种电子束烟气脱硫脱硝的装置，其包括有与锅炉相连的第一烟道；与该烟道相连的烟气预处理塔，该烟气预处理塔上安装有喷出冷却调湿水的第一喷嘴系统；一端与该烟气预处理塔相连的第二烟道，其上设有喷出氨气的管路；与该第二烟道的另一端连接的辐照反应系统，该辐照反应系统包括有产生电子束并进行电子束辐照反应的电子加速器系统及辐照反应器，该电子加速器系统安装于辐照反应器的辐照区上方；其特征在于该装置在辐照反应器的辐照区前端设有至少一个用于喷出氧化剂溶液的喷嘴系统。

其中，该喷嘴系统较佳的是设于辐射反应系统的辐射反应器上，称为第二喷嘴系统。

该第二喷嘴系统与辐照区的距离最好为 1.5-4.5 米。

上述喷出氧化剂溶液的喷嘴系统较佳的是雾化喷嘴系统，可使喷出的氧化剂溶液粒径尽可能小。

本发明的积极进步效果在于：

本发明在烟气进入辐照区前加入氧化剂溶液，一是因为溶液中的强氧化剂可以与二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 产生氧化反应以提高脱硫脱硝效果，主要原因是烟气受到电子束辐照时，在产生大量氧化自由基的同时，还会产生大量的水合电子 (e_{aq}^-) 和氢自由基 ($\text{H}\cdot$) 等还原自由基，

这些自由基对脱硫脱硝的作用很小，当烟气中喷入氧化剂溶液时，这些氧化剂可以和水合电子和氢自由基等发生反应，从而产生 $\cdot\text{OH}$ 羟基自由基，而羟基自由基是氧化 SO_2 和 NO_x 的主要强氧化自由基，从而有效提高脱硫脱硝效率。以过氧化氢为例，过氧化氢和水合电子和氢自由基的反应如下：



可见，本发明在保持现有技术优点的基础上，使得电子加速器系统的功率需求得到较大降低，提高了电子束的能量利用率，电子束烟气脱硫脱硝装置的工程造价和耗电量均有较好的改善，如电子加速器系统的总功率不变，二氧化硫和氮氧化物的脱除率可以得到有效提高；如二氧化硫和氮氧化物的脱除率不变，则电子加速器系统的工程投资和耗电量可以得到较大的降低。另外，本发明方法由于较现有技术加强了脱硫反应，故可将烟气的冷却温度适当提高以进一步加强脱硝反应。

附图说明

图 1 是现有的电子束烟气脱硫脱硝装置的结构示意图；

图 2 是本发明一实施例的电子束烟气脱硫脱硝装置的结构示意图；

图 3 是本发明一实施例中的辐射反应系统的局部放大示意图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例，来更好地说明本发明方法的工艺流程及其装置的结构组成，以及本发明的功效。

实施例 1

参见图 2、3，本发明的装置主要是在现有装置的辐射反应系统 78 中增加了雾化喷嘴 13（美国 BETE 公司），该喷嘴 13 设于辐射反应器 8 的辐射区 81 前端，两者相差 2m。

通过其实施本发明的流程为：锅炉 1 所产生的 $500,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的烟气（烟

气温度为 150℃) 经过烟道 2 引入到烟气预处理塔 4, 在烟气预处理塔 4 中, 冷却水通过喷嘴系统 3 喷入烟气中, 烟气温度降到 75℃左右, 降温增湿后的烟气经烟道 6 进入辐照反应器 8。在烟道 6 中通过管路 5 喷入氨气, 氨的喷入量同现有技术, 根据二氧化硫和氮氧化物的浓度及烟气量按一定化学当量计算得出, 混合氨的烟气经设于辐照反应器前端的雾化喷嘴 13 喷入过氧化氢溶液, 溶液中过氧化氢和水的质量比例为 1: 400, 过氧化氢溶液的喷入量为 2000kg/h, 雾化喷嘴所喷入的溶液液滴的粒径范围为 30-50 μm 。喷入氧化剂溶液后的混合烟气经过电子束辐照区, 辐照区上方安装电子加速器系统 7, 烟气在辐照区内进行二氧化硫和氮氧化物的脱除反应, 并生成硫酸铵和硝酸铵产物, 这些产物和烟气一起经烟道 9 进入副产物搜集器 10, 在副产物收集器 10 中, 硫酸铵和硝酸铵产物被收集下来, 处理后的洁净烟气经烟道 11 后通过烟囱 12 排入大气。

本实施例电子束的剂量可以降到 3.5kGy, 这时电子束束功率降到了 630kW, 电子加速器系统的总功率降到 740kW 时, 二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别可达 90%和 50%; 如按现有技术实施, 则电子束的剂量需 5kGy 左右才能达到, 那么电子束束功率至少需要 900kW, 电子加速器系统的总功率则需 1050kW。从工程造价上来说, 现有技术需要 3 套功率为 400kW 的电子加速器系统 (日本 NISSIN 高压公司), 而本实施例只需 2 套功率为 400kW 的电子加速器系统; 从运行成本来分析, 本实施例电子加速器系统的总功率从 1050kW 降到 740kW, 电子加速器系统的每小时耗电量节省约 30%。

当设定本实施例的电子束的剂量为 3kGy, 这时根据现有技术, 二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别为 82%和 20%, 那么电子束束功率为 540kW, 电子加速器系统的总功率则需 635kW; 如本实施例保持电子加速器系统的总功率按上述现有技术不变, 则本实施例二氧化硫和氮氧化物的脱除率可达 93%和 52%。

实施例 2

本实施例装置中的雾化喷嘴 13 与电子束辐照区的距离为 3m，余同实施例 1。该工艺流程在辐照反应器前端经雾化喷嘴 13 喷入过氧化钾溶液，溶液中过氧化钾和水的质量比为 1：4000，过氧化钾溶液的喷入量为 2000kg/h，雾化喷嘴所喷入的溶液液滴的平均粒径为 60 μ m，余同实施例 1。

以二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别为 90%和 50%为例，如按现有技术实施，则电子束的剂量需 5kGy 左右才能达到，那么电子束束功率至少需要 900kW，电子加速器系统的总功率则需 1050kW；在本实施例中，电子束的剂量可以降到 4.5kGy 以下仍能达到同样的脱除指标，这时电子束束功率降到了 810kW，电子加速器系统的总功率降到 953kW 以下。这时，电子加速器系统的总功率为原来的 90%。

实施例 3

在辐照反应器前端经雾化喷嘴 13 喷入过氧化钠溶液，溶液中过氧化钠和水的比例为 1：1500，过氧化钠溶液的喷入量为 1000kg/h，雾化喷嘴与电子束辐照区的距离为 2.5m，雾化喷嘴所喷入的溶液液滴的平均粒径为 80 μ m，余同实施例 1。

设定本实施例的电子束的剂量为 3kGy，这时根据现有技术，二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别为 82%和 20%，那么电子束束功率为 540kW，电子加速器系统的总功率则需 635kW；本实施例如保持电子加速器系统的总功率不变，则二氧化硫和氮氧化物的脱除率可达 89%和 36%。

实施例 4

在辐照反应器前端经雾化喷嘴 13 喷入过硫酸铵溶液，溶液中过硫酸铵和水的质量比为 1：1600，过硫酸铵溶液的喷入量为 3000kg/h，雾化喷嘴与电子束辐照区的距离为 1.5m，雾化喷嘴所喷入的溶液液滴的粒径为 200 μ m，余同实施例 1。

设定本实施例的电子束的剂量为 3kGy，这时根据现有技术，二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别为 82%和 20%，那么电子束束功率为 540kW，电子加速器系统的总功率则需 635kW；而本实施例如电子加速器系统的总

功率不变，则二氧化硫和氮氧化物的脱除率可达 92% 和 42%。

实施例 5

锅炉 1 所产生的 500,000Nm³/h 的烟气（烟气温度为 150℃）经过烟道 2 引入到烟气预处理塔 4，在烟气预处理塔 4 中，冷却水系统仍按原降温增湿工艺喷入 21t/h，烟气温度降到 75℃。可将过氧化氢溶液加入到冷却水中，然后一起通过喷嘴系统 3（当然也可经另设的一雾化喷嘴，图未示）喷入烟气，过氧化氢溶液中过氧化氢和水的质量比为 1：1200，过氧化氢溶液的加入量为 2000kg/h，雾化喷嘴所喷入的溶液液滴的平均粒径为 150μm。这时烟气温度降到 68℃左右，降温增湿后并加入过氧化氢溶液的烟气经烟道 6 进入辐照反应器 8。在烟道 6 中通过管路 5 喷入气氨。混合烟气进入辐照反应器进行电子束辐照，烟气在辐照区内进行二氧化硫和氮氧化物的脱除反应，并生成硫酸铵和硝酸铵产物，这些产物和烟气一起经烟道 9 进入副产物搜集器 10，在副产物收集器 10 中，硫酸铵和硝酸铵产物被收集下来，处理后的洁净烟气经烟道 11 后通过烟囱 12 排入大气。

设定本实施例的电子束的剂量为 3kGy，这时根据现有技术，二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别为 82% 和 20%，那么电子束束功率为 540kW，电子加速器系统的总功率则需 635kW；本实施例如电子加速器系统的总功率不变，则二氧化硫和氮氧化物的脱除率可达 88% 和 28%。

实施例 6

冷却水将烟气温度降到 95℃左右，在辐照反应器前端经雾化喷嘴 13 喷入过硫酸钠溶液，溶液中过硫酸钠和水的质量比为 1：50，过硫酸钠溶液的喷入量为 9000kg/h，雾化喷嘴与电子束辐照区的距离为 4.5m，雾化喷嘴所喷入的溶液液滴的平均粒径为 20μm，余同实施例 1。

设定本实施例的电子束的剂量为 3kGy，这时根据现有技术，二氧化硫和氮氧化物的脱除指标分别为 82% 和 20%，那么电子束束功率为 540kW，电子加速器系统的总功率则需 635kW；本实施例如电子加速器系统的总功率不变，则二氧化硫和氮氧化物的脱除率可达 93% 和 56%。

上述实施例中的试剂均是常规市售试剂。

由上述实施例可以看出，本发明装置还可以在辐射反应器的辐照区之前别的区域设置喷嘴系统，如在烟道 6 中；也可按需要同时安装一个以上的喷嘴系统。而根据本发明的原理，其方法中的氧化剂还可以是过硫酸钾及其他氧化剂，如其他过氧化物等；至于其水溶液浓度及水溶液质量与烟气体积比例，按常规是浓度越浓（即氧化剂与水质量比越大）、水溶液质量与烟气体积比例越大则反应更佳，但应就其成本等方面综合考虑；另外，该氧化剂溶液还可分别从分设于不同部位的喷嘴系统喷出；这些都是本领域技术人员根据常理可以推之，在此不一一赘述。

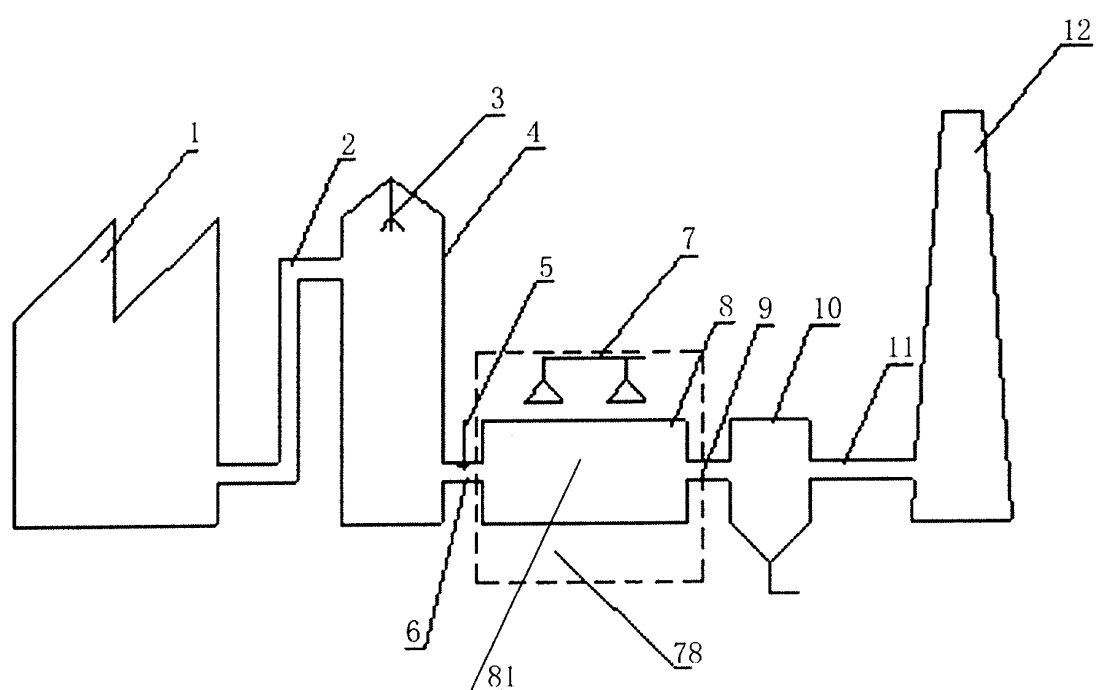


图 1

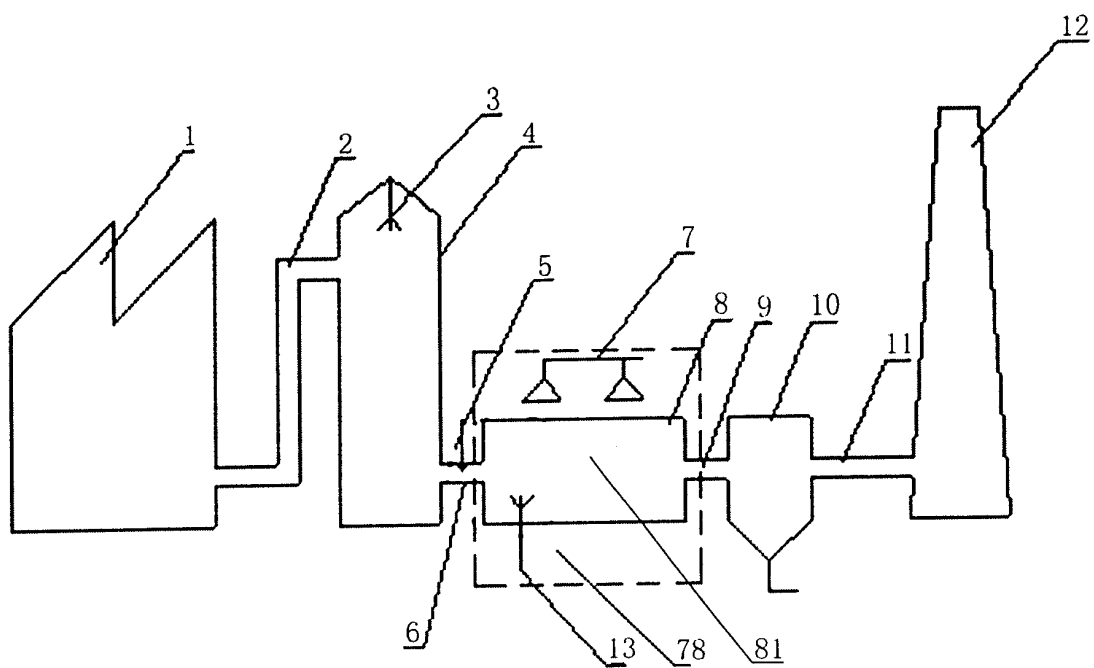


图 2

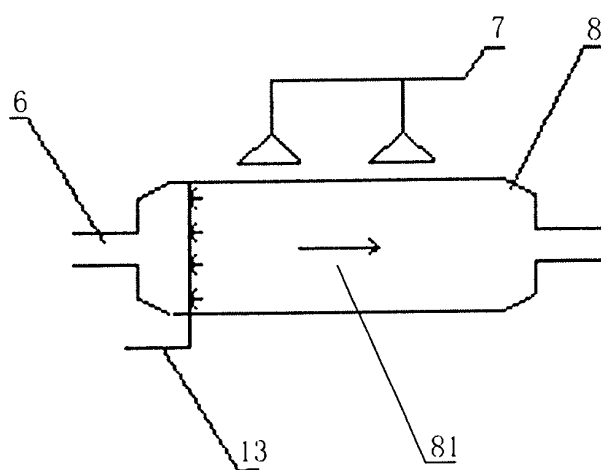


图 3