

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/68

B01D 53/50

B01J 20/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192021.9

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1090522C

[22] 申请日 1995.1.12

[21] 申请号 95192021.9

[30] 优先权

[32]1994.1.20 [33]IT [31]MI94A000078

[86] 国际申请 PCT/EP95/00116 1995.1.12

[87] 国际公布 WO95/19835 法 1995.7.27

[85] 进入国家阶段日期 1996.9.9

[73] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 N·发吉奥里尼

[56] 参考文献

US4681045A 1987. 7. 21 F23J11/00

WO9304983A 1993. 3. 18 C01D3/14

审查员 付明星

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 用于净化含氯化氢气体的反应性组合
物和方法

[57] 摘要

净化含有氯化氢气体的粉末状的、固体反应性组合物,所述的反应性组合物含有 98% (重量) 以上的碳酸氢钠和 2% (重量) 以下的单碳酸钠,并具有由平均颗粒直径小于 0.050 毫米和粒度分布斜率小于 5 所限定的 粒度分布。反应性组合物在净化煅烧生活垃圾所残留的烟中得到应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 1、净化含有氯化氢气体的粉末状的、固体反应性组合物，所述的反应性组合物含有至少 99% (重量) 的碳酸氢钠和至多 1% (重量) 的单碳酸钠，并具有由平均颗粒直径 0.010 - 0.030 毫米和粒度分布斜率 1-3 所限定的粒度分布。
- 5 2、根据权利要求 1 所述的反应性组合物，其特征在于碳酸氢钠的重量含量是 99% - 99.9%，单碳酸钠的重量含量至多是 0.1% - 1%。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的反应性组合物，其特征在于平均颗粒直径是 0.020-0.030 毫米和粒度分布斜率是 1.25-2.50。
- 10 4、根据权利要求 3 所述的反应性组合物，其特征在于所述的反应性组合物是由至少 90% (重量) 颗粒直径等于或小于 0.055 毫米，和至多 10% (重量) 颗粒的直径小于 0.006 毫米的颗粒组成的。
- 5、根据权利要求 3 所述的反应性组合物，它具有图 2 所表示的累积粒度分布。
- 15 6、根据权利要求 1 或 2 所述的反应性组合物，其特征在于平均颗粒直径是 0.010-0.020 毫米，粒度分布斜率是 1 - 3。
- 7、根据权利要求 6 所述的反应性组合物，其特征在于所述的反应性组合物是由至少 90% (重量) 颗粒的直径等于或小于 0.035 毫米，和至多 10% (重量) 颗粒的直径小于 0.005 毫米的颗粒组成的。
- 20 8、根据权利要求 6 所述的反应性组合物，它具有图 3 所表示的累积粒度分布。
- 9、根据权利要求 1 - 8 中任一权利要求所述的反应性组合物，它是通过磨碎一种粉末得到的，这种粉末含有 99% (重量) 碳酸氢钠和至多 1% (重量) 单碳酸钠，并且这种粉末具有粒度分布如至少 85% (重量) 颗粒直径
- 25 小于 0.500 毫米和至多 25% (重量) 颗粒的直径小于 0.040 毫米。
- 10、根据权利要求 9 所述的反应性组合物，其特征在于所述的粉末具有粒度分布为，每 100 重量单位为 85 个重量单位颗粒的直径小于 0.250 毫米，50 - 70 个重量单位颗粒的直径小于 0.125，30 - 50 个重量单位颗粒的直径小于 0.090 毫米和 25 个重量单位以下的颗粒的直径小于 0.045
- 30 毫米。
- 11、根据权利要求 1 - 10 中任一权利要求所述的反应性组合物，用于净化煅烧生活垃圾所残留的烟。

12、含有氯化氢的烟的净化方法，根据这种方法在温度 125 - 600℃ 烟中加入权利要求 1 - 11 中任一权利要求所述的反应性组合物，然后对这种烟进行除尘处理。

5 13、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于除尘包括静电分离，其特征还在于加入烟中的反应性组合物是权利要求 3 - 5 中任一权利要求所述的。

14、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于除尘包括通过过滤布的过滤分离，其特征还在于加入烟中的反应性组合物是权利要求 6 - 8 中任一权利要求所述的。

10 15、根据权利要求 12 - 14 中任一权利要求所述的方法，其特征在于在将反应性组合物加入烟之后烟的除尘进行 2 秒钟以上。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于在烟中加入反应性组合物结束与除尘之间的时间是 2.5-6 秒。

说明书

用于净化含氯化氢气体的反应性组合物和方法

本发明涉及含氯化氢气体的净化。

- 5 更具体地，本发明涉及以碳酸氢钠为主要成分的反应性组合物，这种组合物可用于净化含氯化氢的气体。

煅烧是一种逐渐使人接受的用于消除生活垃圾或城市垃圾的技术。煅烧生活垃圾伴随生成一种一般含氯化氢的烟。在将烟排到大气之前，除去烟中的氯化氢是绝对必要的。

- 10 已知净化含氯化氢的烟的方法在于用碳酸氢钠处理烟，以便分解氯化氢，并生成氯化钠。

更具体地，曾提出一种方法，这种方法是碳酸氢钠粉末加到由煅烧炉排出的烟中，然后将这样处理的烟送到过滤器(SOLVAY AND Cie, brochure TR. 895/5c-B-1-1290)。在这种已知方法中，在加入碳酸氢钠的地方所述烟的温度是 260 °C。使用通过磨碎得到的经调整的粉末状碳酸氢钠，这种碳酸氢钠的 90 % (重量) 是直径小于 16 微米的颗粒。

- 15 实际上，在这种已知方法中使用的碳酸氢钠粉末含有单碳酸钠(monocarbonate de sodium)。

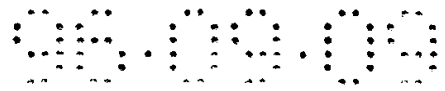
现在发现，有可能通过选择适当限定质量的碳酸氢钠使所描述的已知方法

- 20 的效率最佳。
本发明此后涉及一种粉末状的、固体的、反应性的组合物，这种组合物用于净化含氯化氢的气体，所述的反应性组合物包含 98 % (重量) 以上的碳酸氢钠和 2 % (重量) 以下的单碳酸钠，还具有由平均颗粒直径小于 0.050 毫米的粒度分布斜率低于 5 所限定的粒度分布。

- 25 在本发明的反应性组合物中，碳酸氢钠和单碳酸钠都被认为是无水状的。

根据本发明，反应性组合物含有 98 % (优选地至少 99 %) (重量) 以上的碳酸氢钠和 2 % (优选地最高 1 %) (重量) 以下的单碳酸钠。这种组合物也可以含有市售碳酸氢钠通常伴随的其他杂质，具体地是氯化钠。

- 30 本发明的反应性组合物是粉末状的固体。本发明反应性组合物的重要特性在于粒度分布，而粒度分布以平均颗粒直径 D_m 小于 0.050 毫米(优选地至多等于 0.030 毫米)，和粒度分布斜率 σ 低于 5 (优选地至多等于 3)



表征。

在本发明的反应性组合物中，平均直径 D_m 和粒度分布斜率 σ 是用下述关系式确定的：

$$5 \quad D_m = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i}, \quad \sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

式中， n_i 表示直径 D_i 的颗粒的频率(以重量计)，和 D_{90} 、 D_{50} 和 D_{10} 分别表示 90 %、50 % 和 10 % 的反应性组合物的颗粒(以重量表示)直径分别小于 D_{90} 、 D_{50} 和 D_{10} 的直径。这些颗粒分布参数是用 SYMPATEC
 10 Gmbh 生产的 SYMPATEC modele HELOS 12LA 测量装置，采用激光衍射的分析方法确定的。

本发明的反应性组合物专门用于净化来自于生活垃圾煅烧炉的烟。除了氯化氢外，这些烟一般还含有二氧化硫。人们观察到，本发明的反应性组合物能达到有效净化这些同时含有氯化氢和二氧化硫的烟。

15 在本发明的反应性组合物中，碳酸氢钠构成基本的活性化合物。碳酸钠的含量和粒度分布构成另外两个相互依赖的参数。一方面，观察到，在其他所有条件都相同的条件下，碳酸钠含量过高有引起反应性组合物的颗粒聚结的趋势，因而降低其效果。另一方面，反应性组合物的粒度分布应该遵守一种折中方案，已知细的粒度有利于与已处理气体中氯化
 20 氢的反应，而粗粒度有利于反应固体产物的最后分离。实际上，特别推荐的反应组合是这些组合物，它们的碳酸氢钠重量含量是 99 - 99.9 %，单碳酸钠的重量含量是 0.1-1%，平均颗粒直径是 0.010-0.030 毫米和粒度分布斜率是 1 - 3。粒度分布参数的最佳值是与从反应性组合物同处理
 25 气体中的氯化氢和必要时二氧化硫的反应中分离固体产物所使用的方法相关。事实上证实了，这些反应产物具有与反应组合物粒度分布直接相关的粒度分布。

特别适合使用静电过滤器作为上述反应产物分离设备的这种特殊情况的，一种本发明反应性组合物的实施方式是，对于这种方式来说，平均颗粒直径是 0.020-0.030 毫米，粒度分布斜率是 1.25-2.50。这种本发明
 30 实施方式的一种优选实施方案是这样，在这种方案中至少 90 % (重量) 颗粒的直径等于或小于 0.055 毫米，至多 10 % (重量) 颗粒直径小于 0.006 毫米。

特别合适使用过滤布类型的过滤器(例如布筒式过滤器)作为上述反应产物机械分离设备的这种特殊情况的, 另一种本发明反应性组合物的实施方式是, 对于这种方式来说, 平均颗粒直径是 0.010-0.020 毫米, 粒度分布斜率是 1 - 3。这种本发明实施方式的一种优选实施方案是这样, 5 在这种方案中至少 90 % (重量) 颗粒的直径等于或小于 0.035 毫米, 至多 10 % (重量) 颗粒直径小于 0.005 毫米。

本发明反应性组合物一般是通过磨碎市售碳酸氢钠粗粉末得到的。这种粉末的组成及其粒度分布对于本发明反应性组合物的质量起作重要的作用。

10 根据一种特别推荐的本发明反应性组合物的实施方式, 这种反应性组合物是通过磨碎下述粉末得到的: 这种粉末含有 98 % (优选地至少 99 %) (重量) 以上的碳酸氢钠, 和 2 % (优选地是至多 1 %) (重量) 以下的单碳酸钠, 以及这种粉末具有的粒度分布如至少 85 % (重量) 颗粒的直径小于 0.500 毫米, 至多 25 % (重量) 颗粒的直径小于 0.040 毫米。根据本发明这
15 种实施方式的一种优选实施方案, 磨碎使用的粉末具有粒度分布如, 对于 100 个重量单位的颗粒, 85 个重量单位颗粒的直径小于 0.250 毫米, 50 - 70 个重量单位颗粒的直径小于 0.125 毫米, 30 - 50 个重量单位颗粒的直径小于 0.090 毫米, 25 个重量单位以下的颗粒的直径小于 0.045 毫米。

20 在已描述的特别推荐的实施方式中, 磨碎条件构成了重要参数。特别地, 重要的是调节磨碎, 以便避免在磨碎释放的热量作用下, 粉末碳酸氢钠的不适当的或过分的热的分解。磨碎的最佳参数直接与其他参数相关, 如使用的磨碎机, 进行磨碎的粉末粒度分布和碳酸氢钠含量和单碳酸钠含量, 所研究的本发明反应性组合物的粒度分布以及其碳酸氢钠
25 含量和单碳酸钠含量。事实上, 在每种特定的情况下, 磨碎的最佳参数可以很容易地通过实验室常规试验确定。

在其他所有条件都相同的条件下, 本发明反应性组合物作为含有氯化氢, 和必要时含有二氧化硫的烟的净化反应物具有最佳效率。这种效率表现在, 相对化学计算量而言, 与分解气体中确定分数的氯化氢和二氧化
30 化硫所必需的反应性组合物的过量相称。

本发明反应性组合物找到了用于净化燃烧生活垃圾所残留烟的有意义的应用。

本发明此后还涉及含有氯化氢烟的净化方法，根据这种方法在温度为 125 - 600 °C 的烟中加入含有碳酸氢钠的本发明反应性组合物，然后让烟除尘。

在本发明的方法中，在烟中加入固体状的反应性组合物。一般地，将反应性组合物加入烟流中，循环到反应室内。在这个室中，碳酸氢钠分解烟中的氯化氢，同时生成氯化钠。烟的除尘作用在于从中提取所生成的氯化钠颗粒。可以采用任何已知的适宜方法进行这种除尘，例如用旋风分离器的机械分离，通过过滤布的过滤分离或静电分离。在实施本发明方法时，在对烟进行除尘之前，必需提供碳酸氢钠与烟中氯化氢的足够反应时间。实际上，在烟中加入反应性组合物之后，除尘应该进行 2 秒钟以上(优选地，在时间为 2.5-6 秒钟之内)显示出是有利的。

本发明方法找到了用于净化来自于煅烧生活垃圾所生成的烟的特别有利的应用。在这种本发明方法的特殊应用中，除尘回收的固体产物一般地包括除了氯化钠、硫酸钠外的呈金属态或化合态的多价金属，以及碳酸钠。这种固体产物可以用国际专利申请 WO 93/04983[SOLVAY (Societe Anonyme)]中公开的方式处理。

下面对附图的描述可以使本发明的特点和细节突出出来。

图 1 图示出采用本发明方法煅烧生活垃圾的装置；

图 2 和 3 这两个图表示了本发明反应性组合物的两种特定实施方式的累积粒度分布。

图 1 表示的煅烧装置包括煅烧炉 1(部分示出)、回收锅炉 2、垂直管式反应室 3、除尘设备 4 和烟囱 5。除尘设备 4 包括旋风分离器 6，接着是一组静电过滤器。变通一下，这种装置可以包括过滤布过滤器(例如筒式布滤器)，它们代替这组静电过滤器 7 或置于这组静电过滤器 7 的下游。

反应室 3 配置了与反应性组合物的加料设备 14 相连接的注入器 8。

在图 1 装置运行时，煅烧炉 1 生成含有氯化氢、二氧化硫和其中有重金属的各种气体与固体杂质的烟。这种烟离开煅烧炉 1 到达锅炉 2，在锅炉中回收一部分不可忽视的热量，然后通过通道 9 排出到达在注入器 8 下面的反应室 3 下部。另外，来自于加料设备的本发明粉末状的反应性组合物供给注入器 8，加料设备 14 的功能将在下面作说明。这样，在室 3 中，烟用来自于注入器 8 的反应性组合物处理，这样处理的结果在于分

解烟中的氯化氢和二氧化硫，生成了氯化钠和硫酸颗粒。在反应室3出口，烟通过除尘设备4，在此分离出烟中含有的固体物质，特别是重金属以及在反应室3中生成的氯化钠和硫酸钠。然后，将净化的烟原样地送到烟囱5。

5 供给注入器8使用的反应性组合物来自于加料设备14。加料设备14包括装有市售碳酸氢钠粉末的料斗10和经由振动分配器12从料斗10供料的磨碎机11。磨碎机11是磨碎型的，其中以空气流磨碎的方式传递磨碎能量(Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 21, 1983, page157)。磨碎机包括筛分构件。它通过管道13与注入器8相连接。

下面的实施例用于说明本发明。

实施例1

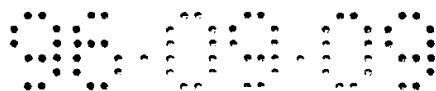
在参照图1的上述装置类型的工业装置中进行生活垃圾的煅烧。在煅烧炉出口，烟具有下述特性：

15

重量组成(mg/Nm ³)	
HCl: 1300	
SO ₂ : 200	
温度: 250 °C	
流量: 3500Nm ³ /h	

另外使用了市售碳酸氢钠粉末，它具有如下的特性：

重量组成:	
NaHCO ₃ : >99%	
Na ₂ CO ₃ : <1%	
粒度分布:	
直径(mm)	重量分数(%)
<0.250	>85
<0.125	50-70
<0.088	30-50
<0.044	<25



这些市售的碳酸氢钠粉末在由 STMs.n.c.生产的 RTM 300-S 磨碎型磨碎机中进行磨碎。调节磨碎机的运行，以便得到具有如图 2 所示的粒度分布和下述重量组成的反应性组合物：

NaHCO_3 :>99%

5 Na_2CO_3 :<1%

图 2 再现了由磨碎机所回收的反应性组合物的累积粒度分布。在这个图上，横坐标刻度代表以微米表示的颗粒直径，而纵坐标刻度代表以通过的 % 表示累积重量分数。

10 将磨碎回收的反应性组合物原样立刻加入烟中，其流量基本相应于每摩尔烟中的($\text{HCl}+\text{SO}_2$)为 1.6 摩尔 NaHCO_3 。然后用静电过滤器对已处理的烟进行除尘。

在净化和除尘处理之后分析了烟的组成：

HCl :20mg/ Nm^3

SO_2 :10mg/ Nm^3

15 实施例 2

重复实施例 1 的试验，使用的烟在煅烧炉出口具有下述的特性：

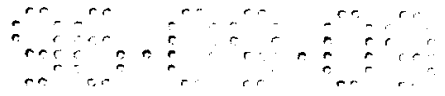
重量组成(mg/Nm^3)
HCl: 647
SO_2 : 100
温度: 167 °C
流量: 36000 Nm^3/h

20 使用与实施例 1 同样的市售碳酸氢钠粉末。不过改变了粉末的磨碎条件，以便得到具有图 3 所表示的累积粒度分布(横坐标与纵坐标的刻度与图 2 的相同)和下述重量组成的反应性组合物：

NaHCO_3 :>99%

Na_2CO_3 :<1%

25 将磨碎收回的反应性组合物原样立刻加入烟中，其流量基本相应于每摩尔烟中的($\text{HCl}+\text{SO}_2$)为 1.2 摩尔 NaHCO_3 。然后用过滤布过滤器对已处理的烟进行除尘。



在净化的除尘处理之后分析了烟的组成:

HCl:5mg/Nm³

SO₂:10mg/Nm³

说 明 书 附 图

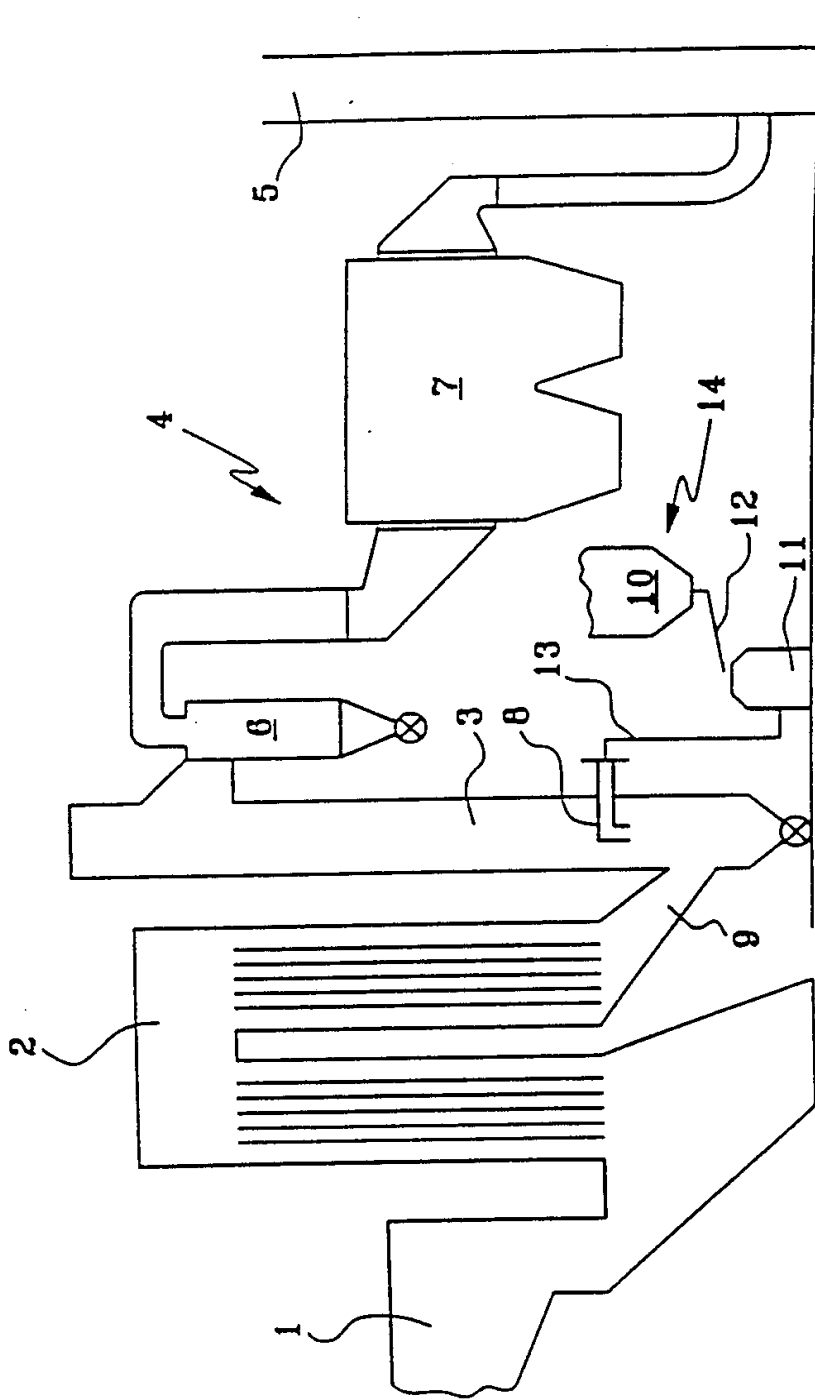


图 1

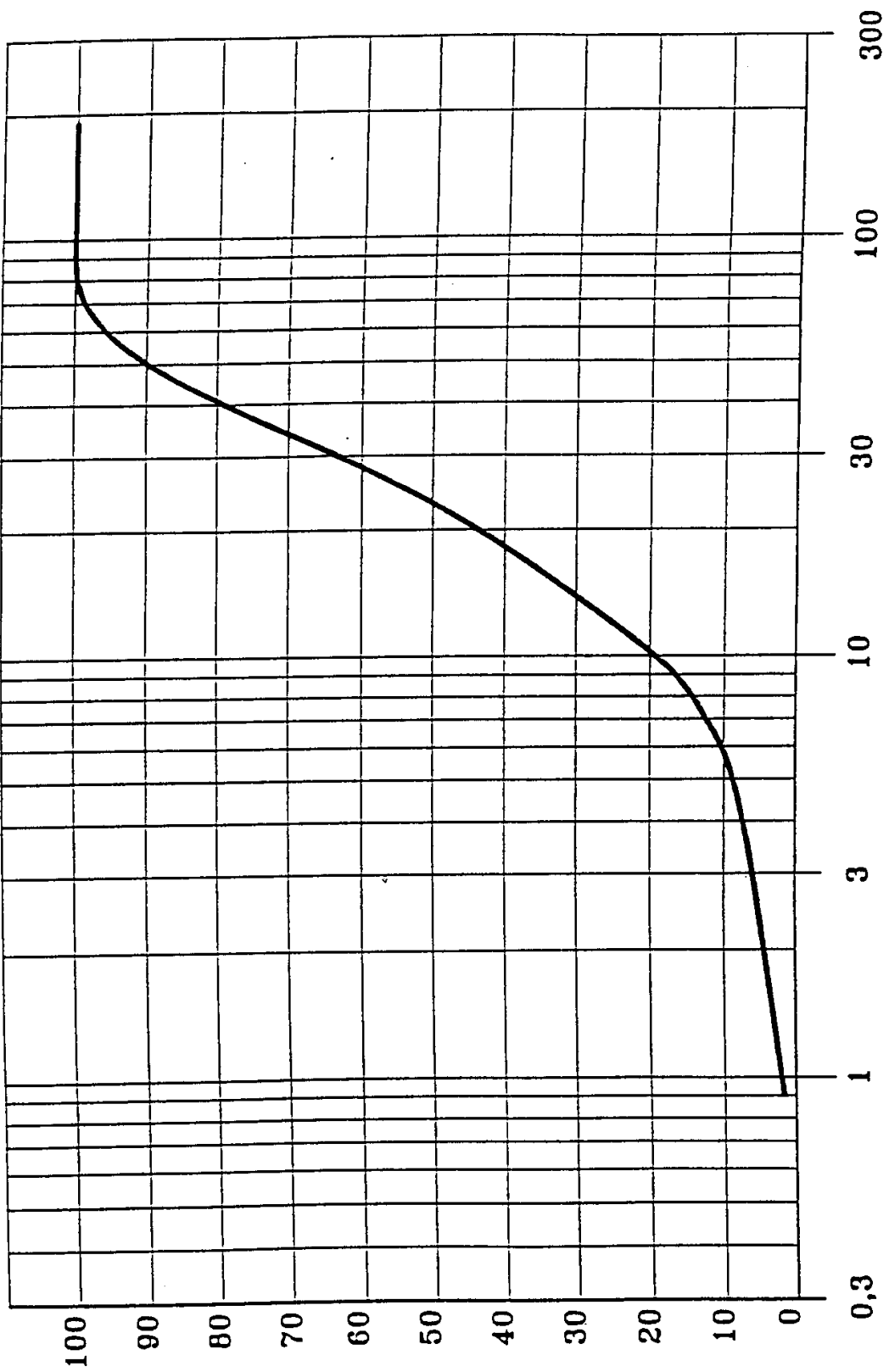
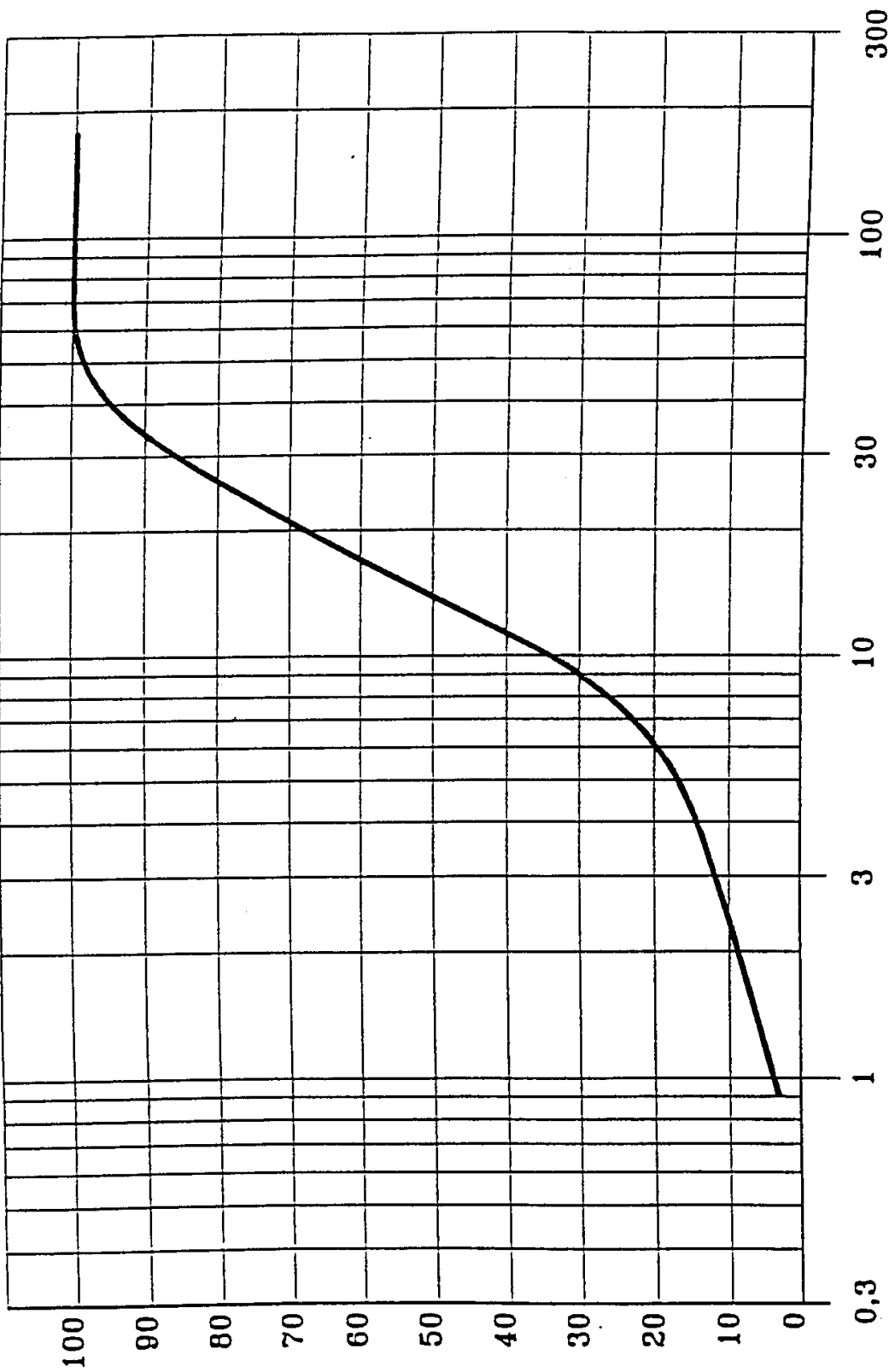


图 2

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.0 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8 3.9 4.0 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9 5.0 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9 6.0 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6 6.7 6.8 6.9 7.0 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8.0 8.1 8.2 8.3 8.4 8.5 8.6 8.7 8.8 8.9 9.0 9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6 9.7 9.8 9.9 10.0



ω

3