



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105536500 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201610021088. 4

(22) 申请日 2016. 01. 06

(71) 申请人 黄立维

地址 310012 浙江省杭州市西湖区嘉绿苑西
11-1-302 室

(72) 发明人 黄立维

(51) Int. Cl.

B01D 53/81(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

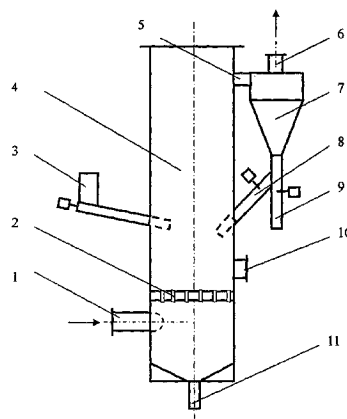
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种去除气流中的氮氧化物的方法

(57) 摘要

一种去除气流中的氮氧化物的方法,属于大气污染控制和环境保护技术领域,该方法的处理过程是把被处理气体导入气-固反应塔,同时向气-固反应塔导入聚合氯化铁或聚合氯化铝铁固体颗粒,在一定温度下,气体中的氮氧化物在气-固反应塔内与聚合氯化铁或聚合氯化铝铁发生气固化学反应而被吸收得到去除,从而达到气体净化目的,本发明还公开了专用装置,具有投资成本和运行费用低、使用安全,可回收副产品,操作简单、处理效率高、处理量大的特点。



1. 一种去除气流中的氮氧化物的方法,其特征是把被处理气体导入气-固反应塔,同时向气-固反应塔导入聚合氯化铁或聚合氯化铝铁固体颗粒,所述的聚合氯化铁或聚合氯化铝铁在一定温度下被活化和发生分解并与气体中的氮氧化物发生气固化学反应,气流中的氮氧化物被吸收,生成固体产物,从而达到气体净化目的。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的气-固反应塔采用固定床、移动床、沸腾床、流化床或循环流化床反应塔的一种。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述的气-固反应塔内的反应温度范围为 20°C - 120°C 。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述的聚合氯化铁或聚合氯化铝铁在常压下首先加热到 70°C 以上,使聚合氯化铁或聚合氯化铝铁得到活化。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于所述的气-固反应塔内气-固接触时间为 0.1s - 100s 。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在所述的气-固反应塔内采用石英砂、陶瓷或沸石颗粒填料与聚合氯化铁或聚合氯化铝铁颗粒粉末混合配比,所述的填料体积占比为 0 - 99% 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的固体产物,通过加热后释放出被吸收的氮氧化物,加热温度常压下为 80°C 以上。

8. 一种根据权利要求1所述的方法的专用装置,其特征在于所述的气-固反应塔的侧下部设置有连接气流的气体进口,中部设置有所述的聚合氯化铁或聚合氯化铝铁固体颗粒加入口,在塔体内的下部气体进口上方设置有气体分布器,塔体的上部设置有连接管,所述的连接管与气固分离器相连,所述的气固分离器的上部有气体出口,下部设置有反应后固体颗粒排出口和固体颗粒返回口,所述的固体颗粒返回口与气-固反应塔塔体连通。

一种去除气流中的氮氧化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种去除气流中的氮氧化物的方法,属于大气污染控制和相关环境保护技术领域。

背景技术

[0002] 人类活动产生的氮氧化物(NO_x)主要包括NO和 NO_2 ,其中由燃料燃烧产生的占90%以上,其次是硝酸生产、化工制药的硝化反应、金属表面和半导体处理等工业过程。 NO_x 对人有致毒作用,大量的氮氧化物排放还是引起大气光化学雾和酸雨的主要原因之一。中国环境状况公报统计数据表明我国城市酸雨中氮氧化物的贡献在不断增加,一些地方的酸雨污染性质已开始由硫酸型向硝酸根离子不断增加的复合型转化(国家环保部:2010年中国环境状况公报)。近年来,国家新制定了一些法律、法规,对氮氧化物特别是火电等燃烧过程排放的氮氧化物作出了更加严格的控制和减排规定。

[0003] 一般地,火力发电厂等以化石燃料燃烧产生的烟气中的氮氧化物浓度约为几百到几千ppm,其中90%以上是一氧化氮。目前选择性催化转化法(SCR)是目前治理烟气 NO_x 的主要手段之一,但催化剂对运行条件要求严格,反应温度较高,需要氨作为还原剂,气流中含有硫化物和粉尘等对催化剂的寿命影响很大,特别是对以煤为燃料的火电厂的运行费用很高;湿法是采用各种液体对 NO_x 进行吸收,是化工工业等排放源处理的主要方法,主要有氧化吸收法和还原吸收法两种,其中氧化法是采用过氧化氢、次氯酸钠和高锰酸钾等作为氧化吸收剂,进行吸收处理;还原法是采用亚硫酸钠、硫化钠和尿素等作为还原剂,进行吸收处理。但湿法对含一氧化氮较多的氮氧化物,由于一氧化氮在溶液中的溶解度很小,吸收效率较低,且药剂较贵,运行使用费用高。因此,研究开发新的氮氧化物的净化技术,是该技术工业应用中急需解决的问题。

[0004] 本发明的目的是提供一种方法,使气流中氮氧化物在较低温度下得到去除,从而达到气体净化的目的。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种去除气流中的氮氧化物的方法,它具有操作简单,运行可靠,处理效率高。

[0006] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供使用上述方法的投资成本低,运行费用低廉,处理量大的专用装置。

[0007] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种去除气流中的氮氧化物的方法,其特征是把被处理气体导入气-固反应塔,同时向气-固反应塔导入聚合氯化铁或聚合氯化铝铁固体颗粒,在气-固反应塔内,聚合氯化铁或聚合氯化铝铁在一定温度下被活化和发生分解并与气流中的氮氧化物发生气固化学反应,气流中的氮氧化物被吸收生成固体产物,从而达到气体净化目的,反应过程产生的少量氯化氢气体可由固体或液体吸收剂吸收而得到去除。

[0008] 本发明所述的氮氧化物包括一氧化氮和二氧化氮,主要含有一氧化氮。所述的技术方案中,氮氧化物与聚合氯化铁或聚合氯化铝铁发生气固化学反应的固体产物为相关的络合物和盐类。

[0009] 本发明所述的气流主要为火力发电,冶炼等以化石燃料燃烧产生的含有氮氧化物的烟气,也可是其他工业过程产生的相关气流。一般烟气中氮氧化物的浓度在1%(体积含量)以下,对于其他工业气流中氮氧化物浓度高于1%(体积含量)时,也适用本发明所述的方法。本发明所述的气-固反应塔可采用化工单元操作常用的固定床、移动床、沸腾床、流化床和循环流化床等气-固接触反应器,可采用顺流、逆流和错流等多种形式,具体可参看化工反应相关设备手册,效果大体相当。以循环流化床反应系统为例,所述的气-固反应塔的侧下部设置有连接气流的气体进口,中部设置有聚合氯化铁或聚合氯化铝铁固体颗粒加入口,加入方式可采用机械进料或气力进料等方式),在塔体的下部气流进口上方设置有气体分布器,使塔内气固充分混合反应,塔体的上部设置有连接管,所述的气流通过连接管与气固分离器相连,经气固分离器气固分离后,气流从气固分离器的上部排出,固体颗粒从气固分离器下部排出,其中部分颗粒可重新返回塔内参加反应,也可不返回,具体可根据反应程度调节物料重新返回塔内参加反应的比例(范围可为0-100%)。

[0010] 本发明所述的气-固反应塔内常压下的反应温度范围一般为20°C-120°C,优先温度范围为40°C-70°C,负压下可低一点。在常压下,反应过程是首先把聚合氯化铁或聚合氯化铝铁加热到70°C以上,一般为70°C-180°C,其中,聚合氯化铁的加热温度低一些,一般为70°C-150°C,聚合氯化铝铁的加热温度可高一些,一般为75°C-180°C,使聚合氯化铁或聚合氯化铝铁得到活化和发生分解反应,然后与氮氧化物发生气固化学反应。聚合氯化铁或聚合氯化铝铁可以在气-固反应塔内被加热,也可先把聚合氯化铁或聚合氯化铝铁物料加热后导入反应塔,在常压下聚合氯化铁或聚合氯化铝铁加热到约120°C以上时将产生气态氯化铁,聚合氯化铝铁加热到180°C以上时将产生气态氯化铝。一般在较低温度时采用聚合氯化铁的效果较聚合氯化铝铁好一些。反应过程气固接触时间一般为0.1s-100s,优先取为1s-10s。聚合氯化铁或聚合氯化铝铁与氮氧化物气固化学反应的质量比约为3:1到6:1,实际操作过程,聚合氯化铁或聚合氯化铝铁的投加量可根据反应塔形式、气体温度、反应持续时间和转化率等要求而确定。对于循环流化床气-固反应塔,聚合氯化铁或聚合氯化铝铁与氮氧化物的质量比一般为0.5-100,质量比越大反应效果越好,但运行费用上升,优先取为5-30,对于固定床、移动床、沸腾床和流化床,无特定要求,视需要投加。所述的聚合氯化铁或聚合氯化铝铁固体颗粒,一般为粉末状,可以采用工业化商品颗粒粉末,其粒径一般为0.01mm-1mm,粒径小些为好。也可采用把石英砂、陶瓷或沸石等颗粒填料与聚合氯化铁或聚合氯化铝铁粉末按一定比例混合后导入气-固反应塔,以提高反应塔内气固混合效果和气体接触面积、降低流动阻力,提高反应效率和物料的利用率,一般比例最大为99%(体积比),具体可根据反应塔形式和操作参数确定,一般采用流化床反应塔,填料的比例可低些,固定床反应塔的可高些。如在固定床气-固反应塔内混合50%(体积比)的粒径约为2mm-5mm的石英砂后,可提高反应效率20%以上。气流中的氧气含量变化对氮氧化物的去除影响不大。

[0011] 反应后得到的固体产物可以通过加热等方式释放出被吸收的氮氧化物,加热温度常压下一一般为80°C以上,优先为100°C-350°C,也可把固体产物溶解于清水、丙酮和乙醇等

溶剂后放出被吸收的氮氧化物气体。可回收硝酸,进一步处理后可回收氧化铁和氧化铝副产品。固体产物也可用来再生聚合氯化铁或聚合氯化铝铁后循环使用。

[0012] 与现有技术相比,本发明的优点在于:采用聚合氯化铁或聚合氯化铝铁在一定温度下与气流中的氮氧化物发生气固化学反应,使气流中的氮氧化物得到去除,从而达到气体净化目的,把固体产物处理后可回收硝酸、氧化铁和氧化铝等副产品,也可再生聚合氯化铁或聚合氯化铝铁,具有投资成本和运行费用低,使用安全、操作简单、处理效率高、处理量大特点,适合推广使用。

附图说明

[0013] 图1为本发明实施例所用循环流化床气-固反应塔装置结构示意图,其中:1气体进口;2气体分布器;3固体颗粒加入口;4气-固反应塔塔体;5连接管;6气体出口;7气固分离器;8固体颗粒返回口;9固体颗粒排出口;10检修口;11塔底固体颗粒排出口。

具体实施方式

[0014] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步详细描述。

[0015] 一种去除气流中去除氮氧化物的方法的装置如图1所示。所述的装置的气-固反应塔塔体(4)的侧下部设置有连接气流的气体进口(1),在塔体的下部气体入口上方设置有气体分布器(2)使塔内气固充分混合反应,中部设置有固体颗粒加入口(3),塔体的上部设置有连接管(5)与气固分离器(7)相连,气固分离器的上部设置有气体出口(6),气固分离器的下部设置有固体颗粒排出口(9),并有固体颗粒返回口(8)与塔体连通,塔体中下部和底部还分别设置有检修口(10)和塔底固体颗粒排出口(11)。

[0016] 处理工艺流程是待处理气流由气体进口(1)进入气-固反应塔塔体(4),经过气体分布器(2)与由固体颗粒加入口(3)加入的聚合氯化铁或聚合氯化铝铁颗粒混合后,发生气固化学反应,净化后的气体从塔上部的连接管(5)进入气固分离器(7)进行气固分离,气流从气体出口(6)排出,部分固体颗粒可通过固体颗粒返回口(8)返回气-固反应塔塔体(4)内继续参加反应,其余部分通过固体颗粒排出口(9)排出,同时塔底部也设置有塔底固体颗粒排出口(11)排出多余的固体颗粒。

[0017] 实施例1:一种去除气流中的氮氧化物的方法的循环流化床气-固反应塔装置如图1所示。所述的循环流化床气-固反应塔塔径为 $\Phi 60\text{mm}$,塔高为2500mm,塔体材料为316L不锈钢。气流中氮氧化物(一氧化氮约为90%)的浓度为500ppm,氧气为8%(体积),水分含量为10%(体积),其余为氮气。采用聚合氯化铁为市售工业级粉末状颗粒,平均粒径约为0.1mm,聚合氯化铁被分别加热到70°C、90°C和120°C反应温度后导入气-固反应塔,进塔气流气体温度分别为20°C、40°C、55°C和70°C,反应塔内气-固接触时间约为4-6s。氮氧化物与聚合氯化铁质量比约为1:10。经气固分离器(采用旋风分离器)得到反应后固体颗粒不返回塔内。实验结果如表1所示。

[0018] 表1

聚合氯化铁温度 (°C)	气体温度 (°C)	气体进口NO _x 浓度 (ppm)	气体出口NO _x 浓度 (ppm)
70	20	500	396
70	40	500	231
90	40	500	156
90	55	500	117
120	55	500	65
120	70	500	71

[0020] 实施例2:采用聚合氯化铁为反应物,市售工业级粉末状颗粒,平均粒径约为0.1mm,聚合氯化铝铁被分别加热到80°C、120°C和150°C反应温度后导入气-固反应塔,进塔气流气体温度分别为90°C和120°C,其他条件同实施例1。实验结果如表2所示。

[0021] 表2

聚合氯化铝铁温度 (°C)	气体温度 (°C)	气体进口NO _x 浓度 (ppm)	气体出口NO _x 浓度 (ppm)
80	90	500	423
120	90	500	91
150	120	500	98

[0023] 实施例3:聚合氯化铁在常温下导入气-固反应塔,塔内气体温度为分别为80°C、95°C和120°C,氮氧化物与聚合氯化铁质量比约为1:15。其他条件同实施例1。实验结果如表3所示。

[0024] 表3

项目 气体温度	气体进口NO _x 浓度 (ppm)	气体出口NO _x 浓度 (ppm)
80°C	500	216
95°C	500	95
120°C	500	137

[0026] 实施例4:采用聚合氯化铁颗粒作为反应物,物料中混合20%(体积)的粒径约为1mm-3mm的石英砂。其他条件同实施例3。实验结果如表4所示。

[0027] 表4

项目 气体温度	气体进口NO _x 浓度 (ppm)	气体出口NO _x 浓度 (ppm)
80°C	500	193
95°C	500	81
120°C	500	119

[0029] 应该说明的是,以上实施例仅用于说明本发明的技术方案,本发明的保护范围不限于此。对于本领域的技术人员来说,凡在本发明的精神和原则之内,对各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中的部分技术特征进行任何等同替换、修改、变化和改进等,

均应包含在本发明的保护范围之内。

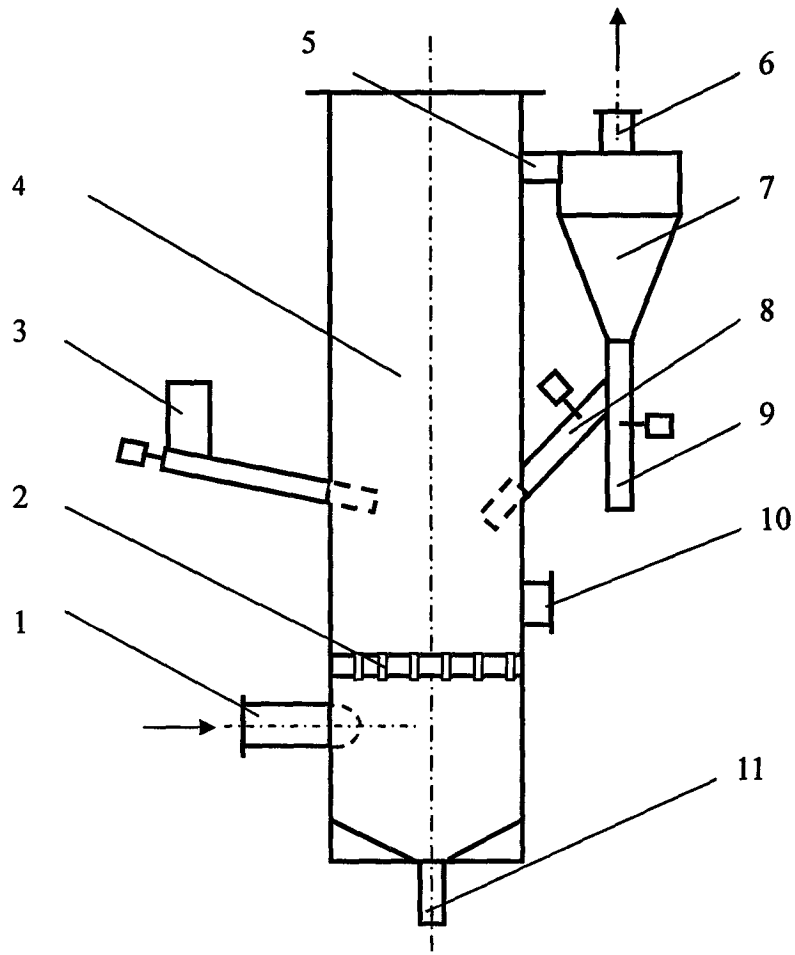


图1