

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201791791 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.02.28

(51) Int. Cl. *B01D 53/56* (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.03.09

(54) СПОСОБ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ГАЗА И УСТАНОВКА

(31) 201510124581.4

(32) 2015.03.20

(33) CN

(86) PCT/CN2016/075917

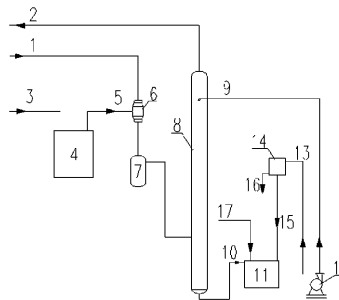
(87) WO 2016/150301 2016.09.29

(71) Заявитель:
БЕЙДЖИНГ БОЮАНЬ ХЭНШЭН
ХАЙ-ТЕКНОЛОДЖИ КО., ЛТД (CN)

(72) Изобретатель:
Вэй Сюнхуэй (CN)

(74) Представитель:
Угрюмов В.М. (RU)

(57) Предложены способ и установка для денитрификации газа, включающий сначала применение окисляющего агента для окисления NO в газе до NO₂, затем применение агента денитрификации для абсорбции NO₂ в газе для достижения цели денитрификации.



201791791

A1

A1

201791791

СПОСОБ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ГАЗА И УСТАНОВКА

Область, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к области промышленной денитрификации газов и, в особенности, к способу и установке для денитрификации дымовых газов или различных отработанных газов после сжигания (абгазов).

Сведения о предшествующем уровне техники

С развитием национальной экономики быстро возрастает потребление энергии. При сжигании большого количества ископаемых топлив образуется огромное количество дымовых газов, которые выбрасываются в атмосферу, где кроме сернистого ангидрида, серного ангидрида, хлористого водорода, фтористого водорода и небольшого количества вредных органических веществ содержится большое количество пыли и в этой пыли находятся крошечные гидрофильные и негидрофильные частицы (в основном частицы солей кальция, частицы солей алюминия, частицы солей магния, частицы солей титана, частицы солей железа, частицы солей свинца, частицы солей цинка, частицы солей кобальта, частицы редкоземельных металлов, частицы радиоактивных элементов и частицы других вредных элементов, а также минеральные частицы, такие как частицы диоксида кремния, частицы муллита, частицы силикатов и частицы фосфатов). Эти частицы выбрасываются вместе с дымовыми газами в атмосферу, и в то же время сернистый ангидрид, серный ангидрид, хлористый водород, фтористый водород, оксиды азота, вредные органические вещества, бактерии и т. п. легко адсорбируются на поверхности этих частиц, таким образом, содержание в атмосфере суспендированных частиц (которые обычно обозначаются как PM100, PM10, PM2.5 и т. д.) значительно повышается, что приводит к явлению появления тумана и фотохимических реакций в атмосфере и вызывает всё более и более серьёзное загрязнение окружающей среды. Атмосферная дымка, кислотный дождь, парниковый эффект и разрушение озонового слоя стали четырьмя губительными факторами для выживания людей.

Среди этих факторов вредные вещества, такие как дым, сернистый ангидрид, серный ангидрид, оксиды азота или т. п. являются основными причинами загрязнения воздуха, кислотного дождя и парникового эффекта. В последние годы регулирование содержания оксидов азота (NO_x , включающих ряд соединений, таких как N_2O , NO , NO_2 ,

N_2O_3 , N_2O , N_2O_5 или т. п.) стало одним из основных вопросов для людей. В условиях высокотемпературного горения NO_x в основном получается в виде NO , и NO составляет примерно 95 % от первоначально выделившегося NO_x . Однако атмосферный NO реагирует очень быстро с кислородом в воздухе с образованием NO_x , поэтому атмосферный NO_x обычно содержится в виде NO . В воздухе NO и NO_2 подвергаются взаимному превращению путём фотохимических реакций для достижения равновесия. При более высоких температурах или при наличии облаков и туманной дымки NO_2 далее взаимодействует с молекулами воды с образованием второго важного кислого компонента в составе кислотного дождя, а именно, азотной кислоты (HNO_3), а в присутствии катализатора, например, при наличии соответствующих метеорологических условий, конверсия NO_2 в азотную кислоту ускоряется. Когда NO_2 и SO_2 содержатся одновременно, они могут быть катализаторами друг для друга, и образование азотной кислоты происходит особенно быстро. Кроме того, NO_x может также постоянно накапливаться из-за абгазов, выбрасываемых в атмосферу воздушными судами, поэтому его концентрация увеличивается, далее, при этом NO реагирует с O_3 в стратосфере с образованием NO_2 и O_2 , и NO_2 также реагирует с O_2 с образованием NO и O_2 , поэтому равновесие O_3 нарушается, и концентрация O_3 снижается, что приводит к потере слоя O_3 . Данные исследований показывают, что, если содержание оксидов азота в дымовых газах не снизить, и общее количество оксидов азота и их соотношение в атмосферных загрязнителях будет возрастать, оксиды азота как основные загрязнители атмосферы могут стать заменой сернистого ангидрида в атмосфере.

Китай представляет собой одну из немногих стран в мире, которая использует уголь как основной источник энергии. В соответствии со статистическими данными 67 % выделений оксидов азота (NO_x) в Китае происходят при горении угля. Согласно статистическим данным Администрации государства по вопросам защиты окружающей среды (State Environmental Protection Administration) в 2005 и 2010 г. г. потребление угля на электростанциях в Китае составило 56 % и 64 %, соответственно, от общего потребления угля в Китае, и продукция NO_x на электростанциях была равна 50 % от общего его получения в Китае. Ввиду вклада потребления угля в процесс выделения NO_x , регулирование выделений NO_x на электростанциях является ключевым фактором

регулирования общего выделения NO_x в Китае. С распространением и вступлением в силу в Китае последней версии Стандартов выброса загрязнений в воздух для электростанций ("Air Pollutants Emission Control Standards for Thermal Power Plants") и Закона о предотвращении и контроле загрязнений воздуха ("Air Pollution Prevention and Control Law"), а также формального вступления в силу Киотского протокола регулирование выброса NO_x в Китае становится строго обязательным, необходимо принять эффективные меры для регулирования выделений NO_x на электростанциях. В настоящее время процессы десульфуризации и денитрификации дымовых газов являются независимыми друг от друга, денитрификация обычно осуществляется сначала и затем проводится десульфуризация.

В настоящее время процесс денитрификации, используемый в производстве, в основном включает селективное каталитическое восстановление (SCR) или селективное некаталитическое восстановление (SNCR).

При селективном каталитическом восстановлении (SCR) каталитический слой или система используется для обработки потока дымового газа, при этом аммиак или мочевины вводятся в дымовой газ и перемешиваются, затем газ пропускается через слой катализатора, NO_x селективно превращается (восстанавливается) в N_2 и H_2O . Метод SCR в настоящее время является наиболее разработанной технологией с самой высокой эффективностью денитрификации. Первая демонстрация проекта системы SCR была проведена на электростанции Шимонески (Shimoneski) в Японии в 1975 г, после этого технология SCR стала широко использоваться в Японии. В Европе были успешные попытки применения этой технологии на более чем 120 крупномасштабных установках, и скорость удаления NO_x могла достигать от 80 % до 90 %. К настоящему времени в Японии имеются примерно 170 установок, электростанции мощностью около 100 ГВт смонтировали такие установки, правительство США также применяет технологию SCR в качестве основной технологии на основных электростанциях для регулирования выброса NO_x . Сообщается, что метод SCR стал к настоящему времени довольно освоенной технологией для денитрификации на электростанциях в стране и за рубежом.

Принцип процесса денитрификации дымового газа по методу SCR заключается в следующем: при катализе с помощью катализатора, содержащего TiO_2 и V_2O_5 в качестве

основных компонентов, и при температуре от 280 до 400 ° C, или при катализе с помощью катализатора, содержащего TiO_2 , V_2O_5 и MnO в качестве основных компонентов и при температуре более 180 ° C, в дымовой газ распыляют аммиак, и NO и NO_2 восстанавливаются до N_2 и H_2O , при этом достигается цель денитрификации.

Технология денитрификации по методу SNCR представляет собой селективное некаталитическое восстановление без использования катализаторов, когда при температуре в пределах от 850 до 1100 ° C аминоксодержащий восстановитель (такой как водный раствор аммиака, раствор мочевины и т. п.) распыляется в печи, и NO и NO_2 в дымовом газе восстанавливаются до N_2 и H_2O , таким образом, достигается цель денитрификации. Однако скорость удаления NO_x в промышленной системе SNCR составляет только 30-70 %.

Процессы денитрификации и по методу SCR, и по методу SNCR требуют довольно большого потребления аммиака, так как дымовой газ содержит примерно от 4 % до 9 % O_2 , газообразный аммиак или аминоксодержащая мочевина будут реагировать с O_2 с образованием NO_x , при этом аммиак расходуется, но аммиак реагирует неполностью, некоторое количество аммиака выбрасывается в атмосферу вместе с дымовым газом, и потеря аммиака увеличивается, что приводит к появлению явления вторичного загрязнения. Во время получения аммиака расходуется большое количество горючих ископаемых и образуются большие количества абгазов, отходов и сточных вод, что часто приводит к серьёзному загрязнению окружающей среды, поэтому следует как можно больше избегать использования аммиака.

Существующие способы удаления NO из дымовых газов методами SCR and SNCR имеют некоторые недостатки. При удалении NO методами с применением аммиака в качестве источника восстановителей обычно используются аммиак, мочевина или водный раствор мочевины. Избыточное введение аммиака или мочевины приводит к так называемому “проникновению” аммиака, а выбрасываемый аммиак является даже более вредным, чем выбрасываемый NO_x . Окисление избытка аммиака может привести к образованию NO_x , перевозка и хранение восстановителя, аммиака, предъявляют большие требования к безопасности и защите окружающей среды. Кроме того, катализатор, используемый в процессе денитрификации, страдает от повреждений от ударов и

истирания, вызываемых дымом в высокой концентрации и загрязнениями от наличия примесей в частицах золы. Чрезвычайно высокие температуры дымового газа приводят к спеканию катализатора и его дезактивации, а наличие SO_2 вызывает быстрое снижение активности катализатора.

Многие исследователи в Китае и за рубежом предлагают использовать озон для одновременного окисления SO_2 и NO в дымовом газе до SO_3 и NO_2 , затем для абсорбции предлагается применять известь/известняк, гидроксид натрия и т. д., при этом достигается эффект одновременного удаления SO_2 и NO . Однако, поскольку устройство получения озона является очень дорогостоящим, требуются большие капиталовложения, стоимость получения озона является очень высокой, для окисления 1 моля SO_2 до SO_3 или 1 моля NO до NO_2 требуется расход озона, составляющий от 1.5 до 3 молей, соответственно, получение 1 кг озона требует примерно 10 кВтч электроэнергии, расходуются от 10 до 20 кг чистого кислорода, соответственно; потребление энергии очень велико, расходы и капиталовложения также являются очень большими, всё это приводит к тому, что промышленный способ денитрификации и десульфуризации дымовых газов при помощи озона является в настоящее время нереализуемым.

В заявке CN 101352645 А описан способ денитрификации путём каталитического окисления, согласно которому в состав катализатора входят TiO_2 или $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ в качестве носителя и Co в качестве активного компонента. NO окисляется до водорастворимого NO_2 кислородом, содержащимся в самом дымовом газе, и затем для абсорбции используется щелочной раствор, таким образом удаляются оксиды азота.

В заявке CN 1768902 А описан способ денитрификации дымового газа из бойлера, в котором озон O_3 распыляется в низкотемпературной секции дымохода котла в температурных пределах 110-150 ° C, и оксид азота NO в дымовом газе из бойлера окисляется до растворимых в воде оксидов азота с высокой валентностью, таких как NO_2 , NO_3 или N_2O_5 ; мольное отношение распыляемого озона O_3 к NO в дымовом газе из бойлера составляет от 0.5 до 1.5, затем оксиды азота в дымовом газе из бойлера удаляются с помощью водного щелочного раствора. Однако на практике эта технология характеризуется довольно низкой эффективностью денитрификации и очень высоким расходом озона. Для соответствия стандартам регулирования выбросов рабочие расходы

очень велики, и предприятия не могут себе их позволить, поэтому крупномасштабное применение этой технологии всегда было недостижимым.

В заявке (**пропущена страна, видимо, CN**) № 201410245417.4 описан процесс и установка для одновременных десульфуризации и денитрификации дымового газа, согласно которому SO_2 и NO в дымовом газе могут быть удалены в одно время. Однако после дальнейших исследований и оценки было установлено, что, хотя эффективность десульфуризации этого способа составляла более 99 % и содержание SO_2 в дымовом газе могло быть уменьшено до величины менее 30 мг/нм³, эффективность денитрификации достигала только примерно 40 %-80 %, а регенерированный газ, выходящий после регенерации, представлял собой смешанный газ, состоящий из CO_2 , SO_2 и NO , дальнейшее выделение и использование этих газов были затруднены из-за сложности процесса, рециклинг отходов вызывал затруднения, и превращение отходов в ценные продукты также было сложным.

Вышеописанные варианты способа денитрификации характеризуются рядом проблем, и предшествующий уровень техники не содержит описания способа денитрификации, который может приводить к эффективному удалению NO из отработанных газов и может быть использован в промышленности.

Сущность изобретения

Поскольку NO_x в составе газа, который был подвергнут обеспыливанию и десульфуризации, содержится только в виде NO , и NO не может абсорбироваться щелочным раствором, невозможно эффективно удалить NO , содержащийся в составе газа, с помощью раствора любого щелочного вещества. Однако после окисления NO до NO_2 окисляющим агентом NO_2 в газе может быть эффективно удалён раствором любых щелочных веществ.

Настоящее изобретение предусматривает способ и установку для денитрификации газа, где NO в составе газа сначала окисляется до NO_2 при помощи окисляющего агента, и затем NO_2 в газе абсорбируется абсорбентом для достижения цели денитрификации.

Настоящее изобретение предусматривает способ удаления NO_x ($x=1$ и/или 2) из смешанного газа, включающий следующие стадии:

а. стадию окисления: NO в смешанном газе окисляется окисляющим агентом с

образованием NO_2 ;

b. стадию денитрификации: после окисления смешанный газ, содержащий NO_2 , подвергается абсорбции при помощи агента денитрификации, при этом NO_2 удаляется из газа и получают агент денитрификации, обогащённый NO_2 (называемый далее "обогащённой жидкостью") и смешанный газ с удалённым NO_2 .

c. стадию рециклинга агента денитрификации: обогащённая жидкость обрабатывается с целью получения агента денитрификации, содержащего меньше NO_2 (называемого дальше "обеднённой жидкостью"), который возвращается назад в цикл на стадию b.

Смешанные газы согласно настоящему изобретению могут быть необработанными или обработанными дымовыми газами, коксовыми газами, синтетическими абгазами заводов по производству красителей, газами, выходящими из установок заводов по производству химических волокон, а также другими промышленными сырьевыми газами или газообразными отходами, содержащими NO_x . Под термином "обработанные" подразумеваются газы, подвергнутые обеспыливанию и/или удалению SO_x . Согласно ещё одному варианту окисляющий агент, используемый на стадии а., выбирается из одного или более компонентов из свободных радикалов кислорода, ангидрида органической кислоты, пермарганцевой кислоты, перманганата, (пер)вольфрамовой кислоты, (пер)вольфрамата, (пер)титановой кислоты, (пер)титаната, (пер)молибденовой кислоты, (пер)молибдата, дихромовой кислоты, дихромата, перекиси водорода, железной кислоты, железнокислой соли и т. п.; для того, чтобы ещё более повысить эффективность окисления, может быть использован сложный окисляющий агент, который получен из O_2 и/или O_3 , соответственно, при помощи одного или более компонентов из ангидрида органической кислоты, пермарганцевой кислоты, перманганата, (пер)вольфрамовой кислоты, (пер)вольфрамата, (пер)титановой кислоты, (пер)титаната, (пер)молибденовой кислоты, (пер)молибдата, дихромовой кислоты, дихромата, перекиси водорода, железной кислоты, железнокислой соли, золота, серебра, палладия и т. п.

Указанный процесс окисления заключается в следующем:

Первая стадия: получают окисляющий агент, содержащий свободные радикалы кислорода, из всех окисляющих агентов, чем больше концентрация свободных радикалов

кислорода, тем больше получается концентрация свободного радикала кислорода, тем выше окисляющая способность и тем более полное окисление достигается. Свободный радикал кислорода обозначается в данной заявке как [O];

Вторая стадия: имеет место следующая реакция окисления:



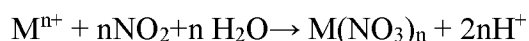
Предпочтительно, когда согласно настоящему изобретению стадия окисления включает также стадию получения окисляющего агента, такого как O₂, O₃ или свободные радикалы кислорода [O], стадию смешения окисляющего агента с газом, содержащим NO_x, и стадию каталитического окисления.

Согласно другому варианту процесс денитрификации на стадии b. может осуществляться в башне денитрификации при атмосферном давлении или под давлением. Предпочтительно, когда газ, содержащий NO₂, подаётся в башню денитрификации в нижней её части, агент денитрификации подаётся в башню денитрификации в верхней её части, и газ, содержащий NO₂, контактирует с агентом денитрификации в противотоке в башне денитрификации. Газ с удалённым NO₂ выпускается из верхней части башни денитрификации, агент денитрификации, который абсорбировал NO₂ из газа, превращается в агент денитрификации, обогащённый NO₂ (называемой далее в данной заявке "обогащённой жидкостью"), "обогащённая жидкость" вытекает из нижней части башни денитрификации и поступает на следующую стадию обработки или рециклинга. Согласно другому варианту стадия b. может выполняться таким образом, что и газ, и агент денитрификации поступают в верхнюю часть башни денитрификации, и в этой башне денитрификации имеет место абсорбция в противотоке, таким образом, завершается стадия денитрификации. Газ с удалённым NO₂ выпускается из башни денитрификации, затем может выбрасываться непосредственно в атмосферу или может быть передан на другие операции для дальнейшей обработки.

Агент денитрификации на стадии b выбирается из следующих двух типов: агент денитрификации первого типа представляет собой раствор, содержащий неорганическое щелочное вещество и/или органическое щелочное вещество; агент денитрификации второго типа представляет собой раствор полиэтиленгликоля и/или раствор этиленгликоля, и предпочтительно, если раствор полиэтиленгликоля и/или раствор этиленгликоля

содержат добавку для денитрификации.

Указанный агент денитрификации первого типа предпочтительно представляет собой раствор, содержащий щелочной (щёлочноземельный) металл или гидроксид переходного металла, карбонат, карбоксилат, комплекс, аммиак и/или органический амин, предпочтительно, раствор гидроксида или карбоната, содержащий Li, Na, K, Mg или Ca. Катионы всех этих веществ обозначены как M^{n+} , и в башне абсорбции происходит следующая реакция между растворами этих веществ и NO_2 в составе газа:



В создавшейся ситуации агент денитрификации, обогащённый NO_2 , является раствором, содержащим $M(NO_3)_n$, который концентрируется, охлаждается и кристаллизуется для получения $M(NO_3)_n$, где n обозначает положительное целое число.

В случае агента денитрификации второго типа указанный агент денитрификации представляет собой раствор, состоящий из этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля, и/или воды, к раствору добавляется добавка для денитрификации для того, чтобы повысить способность к денитрификации у агента денитрификации; количество добавки для денитрификации составляет 0.5-40 % по весу, предпочтительно, 2-30 % по весу, более предпочтительно, 5-25 % по весу, и наиболее предпочтительно, 10-20% по весу.

Указанная добавка для денитрификации является разновидностью (видом) органического соединения (R-M), которое получено путём смешения полиола, многоосновной кислоты и органического амина в определённом соотношении, затем реакционную смесь нагревают до температуры выше 120 ° C и осуществляют эстерификацию (образование сложных эфиров) и этерификацию, при этом указанное соотношение является следующим: соотношение полиол : многоосновная кислота: органический амин равно 1 : 0.5-2 : 0.1-3, предпочтительно, 1 : 0.7-1.5 : 0.3-2, более предпочтительно, 1 : 0.9-1.3 : 0.5-1.5, ещё более предпочтительно, 1 : 0.9-1.1 : 0.5-1.2, и наиболее предпочтительно, 1 : 1 : 0.5-1.

Указанный полиол является органическим соединением, содержащим две или более гидроксильных групп в одно и то же время в одной и той же молекуле, предпочтительно, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, бутандиол, бутантриол, изобутандиол, изобутантриол, пентандиол, пентантриол, пентантетраол, изопентандиол, изопентантриол,

изопентантетраол, полиэтиленгликоль, полипропанол и полибутанол.

Указанная многоосновная кислота представляет собой органическое соединение, содержащее две или более карбоксильных групп в одной молекуле, предпочтительно этандиовую кислоту, пропандиовую кислоту, бутандиовую кислоту, аминоксидную кислоту, нитрилтрифторуксусную кислоту, ЭДТК (EDTA), таниновую кислоту, полигалловую кислоту, лимонную кислоту и т. п..

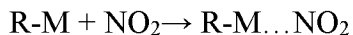
Указанный органический амин выбирается из алифатических аминов, ароматических аминов и алкилоламинов. Указанный алифатический амин выбирается из метиламина, диметиламина, триметиламина, моноэтиламина, диэтиламина, триэтиламина, монопропиламина, дипропиламина, трипропиламина, н-пропиламина, изопрпиламина, монобутиламина, дибутиламина, трибутиламина, н-бутиламина, втор.бутил.амина, изобутиламина, трет-бутиламина этилендиамина, пропилендиамина, гексилендиамина, триэтилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина, полиэтиленполиамина, циклопентиламина, циклогексиламина, циклогептиламина; ароматический амин выбирается из анилина, N-метиланилина, N-этиланилина, N-пропиланилина, N-бутиланилина, N,N-диметиланилина, N,N-диэтиланилина, N,N-дипропиланилина, N,N-дибутиланилина, фенилендиамина, α-нафтиламина, галогенированного анилина, нитроанилина, сульфанилина; алкилоламин выбирается из монометаноламина, диметаноламина, триметаноламина, моноэтанолламина, диэтанолламина, триэтанолламина, N,N-диметилэтанолламина, N,N-диэтилэтанолламина, N,N-диизопропилэтанолламина, N-метилдиэтанолламина (MDEA), монопропанолламина, дипропанолламина, трипропанолламина, изопропанолламина, диизопропанолламина, триизопропанолламина, монобутанолламина, дибутанолламина, трибутанолламина, N-гидроксиэтилэтилендиамина, дигидроксиэтилэтилендиамина, N,N-дигидроксиэтиланилина, N-этил-N-гидроксиэтиланилина, N-метил-N-гидроксиэтиланилина, о-аминофенола, м-аминофенола, п-аминофенола, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола, 3-диэтиламинофенола, 2-амино-5-нитрофенола, соли аммиака и цетофаксима, N-метилпирролидинола, 2,4-диамино-6-гидроксиимидина, циануровой кислоты, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола, гамма-кислоты, J-кислоты, фенил- J -кислоты, Чикаго кислоты и её солей, H-кислоты и её солей, ди-J-

кислоты, пурпурной кислоты и её солей и т. п.

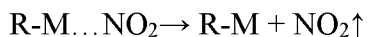
Кроме того, агент денитрификации второго типа может также быть сложным растворителем, используемым для удаления SO₂, как описано в документах CN 103611391 и CN 103495340.

Для того, чтобы описать основные принципы настоящего изобретения более чётко, при использовании только раствора этиленгликоля, содержащего добавку для денитрификации, механизм и принципы денитрификации второго типа проиллюстрированы ниже. Однако не подразумевается, что раствор для денитрификации согласно настоящему изобретению ограничен составом только из этиленгликоля, а добавка для денитрификации ограничена (R-M); например, вместо этого могут быть раствор денитрификации, состоящий из воды и/или этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля и добавка для денитрификации, являющаяся (R-M) (далее в этой заявке называемая "жидкостью для денитрификации").

В башне абсорбции, когда жидкость для денитрификации контактирует с газом, происходит следующая реакция абсорбции:



В случае жидкости для денитрификации с абсорбированным NO₂ в башне регенерации происходит следующая реакция десорбции:



Регенерированная жидкость для денитрификации возвращается в цикл для повторного использования.

Процессы денитрификации газов включают: простой способ денитрификации газа окислением и процесс регенерации окислительного газа процесса денитрификации.

Указанный простой способ денитрификации газа окислением предусматривает использование агента денитрификации первого типа и включает ключевые процессы, такие как окисление, денитрификация, кристаллизация раствора с концентрированием, рециклинг маточной жидкости и т. п., как показано на Фигуре 1.

Указанный способ регенерации окисляющего газа процесса регенерации предусматривает применение агента денитрификации второго типа и включает ключевые процессы, такие как окисление, денитрификация, регенерация и рециклинг жидкости

денитрификации, концентрирование NO_2 и т. п., как показано на Фигуре 2.

В случае вариантов, когда используется агент денитрификации первого типа, кристаллизация раствора с концентрированием представляет собой процесс, в котором раствор с абсорбированным NO_2 (обогащённая жидкость) выпаривается в испарителе, охлаждается при помощи охладителя и кристаллизуется в кристаллизаторе с получением продукта $\text{M}(\text{NO}_3)_n$. После кристаллизации маточная жидкость может быть возвращена назад в цикл для использования в башне денитрификации, предпочтительно, дополненной агентом денитрификации с образованием обеднённой жидкости и затем возвращается в цикл на стадию b.

В случае вариантов, когда используется агент денитрификации второго типа, обогащённая жидкость протекает через устройство для регенерации, полученная обеднённая жидкость возвращается назад в цикл на стадию b.; при этом устройство для регенерации предпочтительно представляет собой башню регенерации, и при этом используемый способ регенерации выбирается из одного или комбинации более чем одного из методов: отгонки газом, нагревания, вакуумизации, применения ультразвука, микроволн и облучения.

При отгонке газом обогащённая жидкость подаётся в башню регенерации с отгонкой газом, инертный газ (такой как азот, углекислый газ, аргон, водяной пар и т. д.) вводится в нижнюю часть башни регенерации с отгонкой газом, и выводит NO_2 ; полученная обеднённая жидкость может быть возвращена в цикл непосредственно на стадию b для повторного использования или может быть также направлен на другой процесс регенерации для дальнейшей регенерации и затем возвращён на стадию b. для повторного использования.

При применении метода нагрева обогащённая жидкость поступает в нагреваемый регенератор, NO_2 выделяется при нагреве и при этом образуется обеднённая жидкость.

При применении метода вакуумизации обогащённая жидкость поступает в вакуумный регенератор, NO_2 выделяется в вакууме и образуется обеднённая жидкость.

В случае ультразвукового метода, микроволнового метода и метода облучения обогащённая жидкость поступает в ультразвуковой регенератор, микроволновой регенератор или регенератор с облучением, NO_2 выделяется под действием

ультразвуковых волн, микроволн или облучения, и образуется обеднённая жидкость.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом указанная стадия регенерации осуществляется следующим образом: жидкость для денитрификации с абсорбированным NO_2 со стадии денитрификации, которая называется "обогащённой жидкостью", проходит через теплообменник косвенного нагрева (обычно через теплообменник трубчатого типа) с жидкостью для денитрификации с выделившимся NO_2 , вытекающей из нижней части башни регенерации (далее в данной заявке называемой "обеднённой жидкостью"), затем нагревается до температуры выше 70°C , и затем поступает в верхнюю часть башни регенерации. В башне регенерации обогащённая жидкость находится в контакте в противотоке с горячим газом для отгонки, поступающим из нижней части (предпочтительно, с инертным газом, таким как азот или водяной пар и т. п., её температура выше температуры насыщенного водяного пара, соответствующей давлению в башне регенерации), NO_2 , растворённый в обогащённой жидкости, десорбируется и смешивается с газом для отгонки с образованием смешанного газа. Смешанный газ выводится из верхней части башни регенерации и направляется на стадию концентрации для обработки. Регенерированная обогащённая жидкость превращается в обеднённую жидкость, вытекает из нижней части башни регенерации, охлаждается до температуры ниже 50°C за счёт теплообмена и затем направляется на процесс денитрификации для повторного использования. На описанных выше стадиях нагревание и отгонка газом применяются для регенерации жидкости для денитрификации, отсюда следует название: башня регенерации жидкости для денитрификации с отгонкой газом (или регенератор жидкости для денитрификации), который представляет собой регенератор двойного действия. Для того, чтобы повысить эффективность регенерации, для вакуумизации используется вакуумный насос, создающий некоторую степень вакуума в башне регенерации жидкости для денитрификации, при этом жидкость для денитрификации регенерируется тремя путями: отгонкой газом, нагреванием и вакуумизацией в одно и то же время, отсюда следует и название: башня регенерации жидкости для денитрификации с отгонкой газом-нагреванием-вакуумизацией (или регенератор жидкости для денитрификации, который представляет собой регенератор тройного действия). И далее, для того, чтобы ещё больше повысить эффективность

регенерации, в башне регенерации жидкости для денитрификации (или регенераторе жидкости для денитрификации) могут быть установлены система для регенерации с помощью ультразвука и/или система для регенерации с помощью микроволн, и/или система для регенерации с помощью облучения, они образуют башню регенерации жидкости для мульти-денитрификации (или регенератор жидкости для денитрификации) при помощи отгонки газом, нагрева, вакуумизации и ультразвуковых волн, и/или микроволн, и/или облучения и т. д., которая является регенератором множественного действия.

Согласно вариантам, когда в качестве агента денитрификации используется агент денитрификации второго типа, настоящее изобретение предусматривает также стадию концентрирования NO_2 :

d) стадия концентрирования NO_2 : это процесс, согласно которому выделившийся NO_2 концентрируется с образованием газообразного NO_2 с довольно высокой степенью чистоты в концентрационной башне.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения указанная стадия концентрирования выполняется в концентрационной башне.

Регенерированный газ, содержащий NO_2 , поступает в концентрационную башню в средней её части и охлаждается при помощи охлаждающего устройства в верхней части концентрационной башни; затем газообразный NO_2 выводится из верхней части концентрационной башни, и охлаждённая конденсированная вода выгружается из нижней части концентрационной башни.

Согласно другому предпочтительному варианту газ NO_2 , выделившийся в процессе регенерации обогащённой жидкости для денитрификации, поступает в среднюю часть концентрационной башни и контактирует в противотоке с конденсированной водой из верхней части концентрационной башни, при этом водяной пар, который содержится в смешанном газе, конденсируется; смешанный газ с удалённым водяным паром выходит из верхней части концентрационной башни, этот газ содержит в основном NO_2 и также в то же время содержит небольшое количество таких компонентов, как сернистый ангидрид, углекислый газ или т. п., причём NO_2 может быть использован в качестве сырьевого материала для получения азотной кислоты, а остальные газы могут быть возвращены в

процесс денитрификации и затем отведены, водяной пар поступает в нижнюю часть концентрационной башни и в противотоке контактирует с конденсированной водой; вредные компоненты, такие как остаточный NO_2 и т. п. экстрагируются водой, при этом достигается эффект концентрирования NO_2 , в то время как вредные компоненты, такие как NO_2 и т. п., удаляются из конденсированной воды с превращением конденсированной воды в дистиллированную воду, которая выходит из нижней части концентрационной башни и возвращается в цикл в бойлер.

Кроме того, данное изобретение предусматривает также установку для удаления NO_x ($x = 1$ и/или 2) из смешанного газа.

В случае вариантов с использованием агента денитрификации первого типа указанная установка включает генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$, смеситель для газов, каталитический окислитель, башню денитрификации, приёмник для растворителей и испарительный кристаллизатор, при этом один конец смесителя для газов снабжён газопускным патрубком для смешанного газа, предусмотрены соединительные трубопроводы между генератором и смесителем, между смесителем и каталитическим окислителем, между каталитическим окислителем и башней денитрификации, между башней денитрификации и приёмником для растворителей и между приёмником для растворителей и испарительным кристаллизатором, при этом трубопровод между башней денитрификации и приёмником для растворителей снабжён перепускным клапаном, который подаёт часть агента денитрификации, обогащённого NO_2 , в испарительный кристаллизатор.

Далее, в случае вариантов с использованием агента денитрификации второго типа указанная установка включает генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$, смеситель для газов, каталитический окислитель, башню денитрификации, башню регенерации и концентрационную башню, при этом один конец смесителя для газов снабжён газопускным патрубком для смешанного газа, предусмотрены соединительные трубопроводы между генератором и смесителем, между смесителем и каталитическим окислителем, между каталитическим окислителем и башней денитрификации, между башней денитрификации и башней регенерации и между башней регенерации и концентрационной башней, при этом обеднённая жидкость возвращается по трубопроводу

в цикл из газовыпускного патрубка в нижней части башни регенерации через газовыпускной патрубок для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения предусмотрен приёмник обеднённой жидкости между башней регенерации и башней денитрификации, обеднённая жидкость, выходящая из нижней части башни регенерации подаётся в приёмник обеднённой жидкости и вытекает из нижней части приёмника обеднённой жидкости, поступая по трубопроводу в газовыпускной патрубок для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации.

Согласно другому предпочтительному варианту настоящего изобретения предусмотрены один или более теплообменников между башней денитрификации и башней регенерации и/или между башней регенерации и приёмником обеднённой жидкости. Предпочтительно, когда теплообменники между башней денитрификации и башней регенерации и/или между башней регенерации и приёмником обеднённой жидкости являются теми же самыми теплообменниками косвенного нагрева, где теплоноситель представляет собой обеднённую жидкость, выходящую из башни регенерации, и охлаждающая среда является обогащённой жидкостью, выходящей из башни денитрификации. Во всём тексте данной заявке может не быть чёткого упоминания о наличии обычных, но важных элементов, таких как насосы, клапаны и теплообменники. Однако, даже если они ясно не упомянуты, это нельзя рассматривать как отсутствие этих элементов вообще. Упомянутые выше устройства представляют собой:

Генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[O]$: устройство для превращения чистого кислорода в O_3 или свободные радикалы кислорода $[O]$;

Смеситель: устройство для эффективного и равномерного смешения O_3 или свободных радикалов кислорода $[O]$ с газом, содержащим NO ;

Каталитический окислитель: устройство, заполненное твёрдым катализатором или твёрдым окисляющим агентом, при этом газ, содержащий NO , реагирует с O_2 или O_3 или свободными радикалами кислорода $[O]$ с получением NO_2 ;

Башня абсорбции: устройство для непосредственного контакта газа с обеднённой жидкостью после денитрификации, при этом эта обеднённая жидкость денитрификации

абсорбирует NO_2 в газе и становится обогащённой жидкостью процесса денитрификации, которая затем выпускается из башни регенерации;

Башня регенерации: устройство для десорбции NO_2 из обогащённой жидкости денитрификации регенерацией путём нагрева и/или отгонки газом, и/или вакуумизации, при этом обогащённая жидкость процесса денитрификации превращается в обеднённую жидкость, и эта обеднённая жидкость процесса денитрификации, полученная путём регенерации, снова возвращается назад в абсорбционную башню для повторного использования.

Концентрационная башня: устройство для удаления водяного пара из газообразного NO_2 , высвобождающегося путём конденсации при регенерации обогащённой жидкости процесса денитрификации в башне регенерации, при этом NO_2 концентрируется с получением газообразного NO_2 с довольно высокой степенью чистоты.

По сравнению с обычными методами SCR и SNCR настоящее изобретение имеет следующие преимущества: (1) когда для денитрификации дымового газа используются обычные методы SCR и SNCR, применяют аммиак или мочевины для превращения NO_x в N_2 и H_2O при высоких температурах (в случае SNCR температура составляет величину более 850°C , и в случае SCR температура составляет выше 350°C при действии катализатора) с целью достижения цели денитрификации; однако, этот метод требует большого расхода аммиака и сопровождается сильным выделением аммиака, что приводит к появлению явления вторичного загрязнения. В случае использования способа денитрификации газа и установки согласно данному изобретению вторичное загрязнение не происходит, и побочные продукты представляют собой нитраты с высокой степенью чистоты, эти побочные продукты являются ценными химическими сырьевыми материалами с большими перспективами продвижения на рынке и ценного применения. (2) В случае применения обычных методов SCR и SNCR в качестве агента денитрификации применяется аммиак, при этом само получение аммиака является процессом, приводящим к сильному загрязнению и большому потреблению энергии, аммиак легко воспламеняется и является взрывчатым веществом. В случае использования способа денитрификации газа и установки согласно данному изобретению используются процесс денитрификации каталитическим окислением при комнатной температуре,

безопасные и не причиняющие вреда окружающей среде окислители и катализаторы без возникновения вторичного загрязнения. (3) В случае применения обычных методов SCR и SNCR на практике эффективность выше в начале процесса, но через некоторое время эффективность денитрификации в значительной степени снижается, и содержание NO_x в газе быстро возрастает. В случае использования способа денитрификации газа и установки согласно данному изобретению степень очистки путём денитрификации является высокой, и содержание NO_x в газе может быть снижено стабильно до величины ниже 30 мг/м^3 , в то время как операционные расходы являются низкими, продолжительность процесса короткой, не требуется больших капиталовложений и процесс является простым.

Настоящее изобретение имеет следующие преимущества:

Процесс денитрификации газа и установка согласно данному изобретению могут иметь широкое применение в промышленности и могут быть использованы для денитрификации дымовых газов, отработанных газов после сжигания, коксовых газов, синтетических абгазов заводов по производству красителей, газов, выходящих из установок заводов по производству химических волокон, а также других промышленных сырьевых газов или газообразных отходов, содержащих NO_x . Содержание NO_x в указанных выше газах составляет менее 99.9 % по объёму.

1. Согласно одному из вариантов настоящего изобретения NO , содержащийся в газе, специально превращается в NO_2 , и затем применяется щелочное вещество для абсорбции NO_2 в газе, таким образом, содержание NO_x в газе может быть снижено до величины менее 30 мг/м^3 , тем временем щелочное вещество с абсорбированным NO_2 превращается в нитрат, который подвергается выпариванию, кристаллизации и сушке для получения нитрата промышленного качества.

2. Согласно другому варианту настоящего изобретения NO , содержащийся в газе, специально превращается в NO_2 , затем раствор, содержащий агент денитрификации, используется для абсорбции NO_2 в газе; после этого раствор, который содержит агент денитрификации и абсорбировал NO_2 в газе, регенерируется с высвобождением газообразного NO_2 с высокой степенью чистоты (степень чистоты газа составляет более 98 %, и он может быть использован в качестве сырьевого материала для получения концентрированной азотной кислоты). После регенерации раствор, который содержит

агент денитрификации, охлаждается и затем возвращается в цикл для повторного применения; таким образом, содержание NO_x в газе может быть снижено до величины менее 30 мг/нм^3 , таким образом, содержание NO_x в газе после обработки может быть снижено до величины менее 30 мг/нм^3 .

Описание рисунков

На Фигуре 1 представлена схематическая диаграмма, иллюстрирующая простой способ денитрификации газа с окислением и установка для осуществления этого способа.

На Фигуре 1 : позиция 1 обозначает газ, содержащий NO , позиция 2 обозначает газ после денитрификации, позиция 3 обозначает газообразный O_2 , позиция 4 обозначает генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$, позиция 5 обозначает O_2 или O_3 , или свободный радикал кислорода $[\text{O}]$ или их смесь, позиция 6 обозначает смеситель, позиция 7 показывает каталитический окислитель, позиция 8 показывает башню денитрификации, позиция 9 обозначает обеднённую жидкость, 10 обозначает обогащённую жидкость, позиция 11 обозначает приёмник раствора, позиция 12 обозначает насос в процессе денитрификации, позиция 13 обозначает обогащённую жидкость, подвергающуюся концентрации, позиция 14 обозначает испарительный концентрирующий кристаллизатор, позиция 15 обозначает концентрированную маточную жидкость, позиция 16 обозначает продукт $\text{M}(\text{NO}_3)_n$, осаждённый путём кристаллизации, и позиция 17 обозначает неорганическое или органическое щелочные вещества.

На Фигуре 2 представлена схематическая диаграмма, показывающая процесс денитрификации газа окислением и регенерации и установку для осуществления этого процесса.

На Фигуре 2: позиция 1 обозначает газ, содержащий NO , позиция 2 обозначает газ после денитрификации, позиция 3 обозначает газообразный O_2 , позиция 4 обозначает генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$, позиция 5 обозначает O_2 или O_3 , или свободный радикал кислорода $[\text{O}]$ или их смесь, позиция 6 обозначает смеситель, позиция 7 показывает каталитический окислитель, позиция 8 показывает башню денитрификации, позиция 9 обозначает обеднённую жидкость, позиция 10 обозначает обогащённую жидкость, позиция 12 показывает насос в процессе денитрификации, позиция 18 обозначает насос для обогащённой жидкости, позиция 19 обозначает насос для

обеднённой жидкости, позиция 20 обозначает охлаждающее устройство, позиция 21 показывает теплообменник, позиция 22 обозначает башню регенерации, позиция 23 обозначает нагреватель, позиция 24 обозначает башню концентрации NO_2 , позиция 25 обозначает конденсатор, позиция 26 обозначает смешанный газ, состоящий из NO_2 и пара, позиция 27 обозначает пар, позиция 28 обозначает конденсированную дистиллированную воду, позиция 29 обозначает воду для охлаждения, позиция 30 обозначает воду для охлаждения, которая была нагрета, и позиция 31 обозначает NO_2 с высокой концентрацией.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Способ денитрификации газа и установка согласно данному изобретению будут подробно описаны ниже на примере конкретных вариантов. Эти варианты предназначены для лучшей иллюстрации данного изобретения, их не следует рассматривать как ограничивающие существо данного изобретения.

Осуществление способа использования агента денитрификации первого типа и работа установки показаны на Фигуре 1: газообразный O_2 3 поступает в генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4, и в генераторе O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4, образуются O_2 или O_3 , или свободные радикалы кислорода $[\text{O}]$ или их смесь 5; O_2 или O_3 , или свободные радикалы кислорода $[\text{O}]$ или их смесь 5 подаются в смеситель 6 для эффективного смешения с основным потоком газа 1, содержащего NO , в смесителе 6 и затем поступают в каталитический окислитель 7. В каталитическом окислителе 7 NO в газе 1, содержащем NO , каталитически окисляется с образованием газа NO_2 , и газ 1, содержащий NO , превращается в газ, содержащий NO_2 ; газ, содержащий NO_2 , поступает в башню денитрификации 8 в нижней части, и в то же время раствор, содержащий агент денитрификации (обеднённую жидкость) 9, подаётся в башню денитрификации 8 в верхней части. В башне денитрификации 8 газ, содержащий NO_2 , находится в непосредственном контакте с обеднённой жидкостью 9; в это время NO_2 в газе, который содержит NO_2 , абсорбируется обеднённой жидкостью 9, газ, содержащий NO_2 , превращается в газ 2, подвергнувшийся денитрификации, который выходит из верхней части башни денитрификации 8, и выбрасывается в атмосферу или подвергается дополнительной очистке. В то же самое время обеднённая жидкость 9 с абсорбированным

NO_2 превращается в обогащённую жидкость 10, вытекает из нижней части башни денитрификации 8 и поступает в приёмник раствора 11. Часть обогащённой жидкости 13 из приёмника раствора 11 подаётся в испарительно-концентрирующий кристаллизатор 14, и получается продукт $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ 16, осаждённый при кристаллизации; оставшая концентрированная маточная жидкость 15 возвращается в приёмник раствора 11, и этот приёмник раствора 11 заполняется снова свежей порцией неорганического щелочного вещества или органического щелочного вещества 17. Затем обогащённая жидкость 10 превращается в обеднённую жидкость 9 и направляется насосом для процесса денитрификации 12 в башню денитрификации 8 для абсорбции NO_2 в газе, содержащем NO_2 .

Осуществление способа использования агента денитрификации второго типа и работа установки показаны на Фигуре 2: газообразный O_2 3 поступает в генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4, в генераторе O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4, образуются O_2 или O_3 , или свободные радикалы кислорода $[\text{O}]$ или их смесь 5, которые поступают в смеситель 6 для эффективного смешения с основным потоком газа 1, содержащего NO , в смесителе 6 и затем поступают в каталитический окислитель 7. В каталитическом окислителе 7 NO в газе 1, содержащем NO , каталитически окисляется с образованием газа NO_2 , и газ 1, содержащий NO , превращается в газ, содержащий NO_2 ; газ, содержащий NO_2 , поступает в башню денитрификации 8 в нижней части, и в то же время раствор, содержащий агент денитрификации (обеднённую жидкость) 9, подаётся в башню денитрификации 8 в верхней части. В башне денитрификации 8 газ, содержащий NO_2 , находится в непосредственном контакте с обеднённой жидкостью 9; в это время NO_2 в газе, который содержит NO_2 , абсорбируется обеднённой жидкостью 9, газ, содержащий NO_2 , превращается в газ 2, подвергнувшийся денитрификации, который выходит из верхней части башни денитрификации 8, и выбрасывается в атмосферу или подвергается дополнительной очистке. В то же самое время обеднённая жидкость 9 с абсорбированным NO_2 превращается в обогащённую жидкость 10 и обогащённая жидкость 10 сжимается под давлением насоса для обогащённой жидкости 18, подвергается теплообмену с нагретой обеднённой жидкостью 9 из башни регенерации 22 при помощи оболочки теплообменника 21, при этом температура

поднимается; затем она проходит через нагреватель обогащённой жидкости 23 и нагревается паром 27 (нагретый пар может быть заменён жидкостью, имеющей температуру более 100°C или дымовым газом с температурой от 130 до 170°C) до температуры более 70°C ; обогащённая жидкость 10, имеющая температуру более 70°C , поступает в башню регенерации 22 в верхней части, в то время как пар для отгонки 27 вводится в башню регенерации 22 в нижней части; в башне регенерации 22 обогащённая жидкость 10 с температурой более 70°C находится в непосредственном контакте с паром для отгонки 27; в это время NO_2 в обогащённой жидкости 10 десорбируется и смешивается с паром для отгонки 27 с образованием смешанного газа 26, состоящего из NO_2 и пара, который выпускается из верхней части башни регенерации 22; в это время обогащённая жидкость 10 превращается в нагретую обеднённую жидкость 9, имеющую температуру более 70°C , и вытекает из нижней части башни регенерации 22; она проходит через трубчатый проход теплообменника 21 и происходит её обмен теплом с обогащённой жидкостью 10 в оболочке теплообменника, которая подаётся насосом для обогащённой жидкости 18, при этом температура снижается; обеднённая жидкость 9 с пониженной температурой проходит через трубчатый ход охладителя 20 и охлаждается до комнатной температуры охлаждающей водой 29 оболочки и автоматически перетекает в приёмник обеднённой жидкости 19, затем обеднённая жидкость 9 в приёмнике обеднённой жидкости 19 под давлением, создаваемым насосом для агента денитрификации 12, снова направляется в башню денитрификации 8 для денитрификации. Раствор для денитрификации работает таким образом, что в башне денитрификации 8 обеднённая жидкость 9 абсорбирует NO_2 и превращается в обогащённую жидкость 10, и в башне регенерации 22 обогащённая жидкость 10 нагревается, отгоняется и/или вакуумируется для регенерации, таким образом, она снова превращается в обеднённую жидкость 9, и обеднённая жидкость 9 снова возвращается в цикл для использования, и такие циклы повторяются непрерывно. Смешанный газ из NO_2 и пара, выходящий из верхней части башни регенерации 22 поступает в концентрационную башню 24 для концентрации NO_2 из средней части и контактирует с конденсированной дистиллированной водой в верхней части концентрационной башни 24 для концентрации NO_2 ; в конденсаторе 25 водяной пар в смешанном газе 26 конденсируется при помощи воды для охлаждения 29, и

газообразный NO_2 31 с высокой концентрацией, который не сконденсировался и который содержит небольшие количества примесей, выходит из верхней части конденсатора 25 и может быть возвращён в цикл в качестве сырьевого газа; а конденсированная дистиллированная вода, содержащая такие вещества, как NO_2 и т. п., продолжает перетекать в нижнюю часть концентрационной башни 24 для концентрации NO_2 и контактирует с паром для отгонки 27 в нижней части; газы, такие как NO_2 и т. п. в дистиллированной воде отгоняются при помощи пара 27 и десорбируются, поэтому конденсированная дистиллированная вода по существу не содержит такие газы, как NO_2 и т. п., и эта конденсированная дистиллированная вода 28, отвечающая стандартам для дистиллированной воды, направляется в цикл для использования. В течение всего процесса вода для охлаждения 29 нагревается и превращается в нагретую воду для охлаждения 30, которая может быть возвращена в цикл для использования в бойлере, заполняемом горячей водой, и конденсированная дистиллированная вода 28 может быть возвращена в цикл для использования.

Пример 1

В соответствии со способом денитрификации и установкой, показанными на Фигуре 1, была изготовлена и установлена установка небольшого размера, имитирующая промышленный способ денитрификации газа. Установка включала следующие узлы:

NO -содержащий газ 1 представлял собой баллонный газ с содержанием NO , составлявшим 1000-5000 м.д.;

Содержание NO_x в газе после денитрификации определяли с помощью газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-41, изготовленного компанией Xi'an Juneng Instrument Co., Ltd;

Газообразный O_2 3 представлял собой чистый кислород;

Генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4 был сконструирован и изготовлен нами, он имел площадь ионизации 180 мм×240 мм, зазор регулятора, составляющий 0.1-2 мм, величину мощности высокочастотных колебаний равную 5.4 МГц, выходное напряжение равное 0-3000 В и мощность на выходе, составляющую 1 кВт;

O_2 или O_3 , или свободный радикал кислорода $[\text{O}]$, или их смесь 5 представляли собой смешанный газ, состоящий из свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$, O_3 и O_2 .

Смеситель 6 являлся стеклянной трубкой, заполненной паковкой из проволоки;

Каталитический окислитель 7 представлял собой стеклянный абсорбционный сосуд, заполненный катализатором, таким как перманганат калия или т. п.;

Башня денитрификации 8 была стеклянным абсорбционным сосудом, и обеднённая жидкость 9 представляла собой 15 % водный раствор NaOH;

$M(NO_3)_n$, осаждённый путём кристаллизации 16, представлял собой $NaNO_3$.

Принцип работы вышеописанной установки заключался в следующем: скорость подачи газа, содержащего газообразный NO 1, устанавливали равной 1 л/ч и стабилизировали эту величину; концентрация NO по показаниям газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-41 была равна 1013 м. д.; устанавливали скорость подачи газа O₂ 3 из генератора O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4, и после смешения в смесителе 6 общая стабильная скорость подачи составляла 1.2 л/ч (то есть, скорость подачи O₂ была равна 0.2 л/ч); концентрация NO по показаниям газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-41 была стабильно равна 780-830 м. д.; затем выполняли следующие опыты:

1. Когда генератор O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4 не был подключён и O₃ или свободные радикалы кислорода [O] были недоступны, смешанный газ вначале пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как каталитический окислитель 7 (заполненный перманганатом калия) и затем пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как башня денитрификации 8 (наполненная 15 % водным раствором NaOH); концентрация NO по показаниям газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-4 по существу стабилизировалась в пределах 50-60 м. д., эффективность денитрификации была равна от 92% до 95%.

2. Когда генератор O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4 не был подключён и газовый компонент из генератора O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4 представлял собой O₂ с концентрацией 100%, смешанный газ сначала пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как каталитический окислитель 7 (но не заполненный никаким катализатором) и затем пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как башня денитрификации 8 (наполненная 15 % водным раствором NaOH); концентрация NO по показаниям газоанализатора в

ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-4 по существу стабилизировалась в пределах 850-950 м. д., и эффективность денитрификации была равна от 6 % до 16 %.

3. Когда генератор O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4 был подключён и газовые компоненты, снабжаемые генератором O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4, являлись O_3 с концентрацией 10 % и O_2 с концентрацией 90%, смешанный газ сначала пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как каталитический окислитель 7 (но не заполненный никаким катализатором), и затем пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как башня денитрификации 8 (наполненная 15 % водным раствором NaOH); концентрация NO по показаниям газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-4 по существу стабилизировалась в пределах 500-600 м. д., и эффективность денитрификации составляла от 40.8 % до 51 %.

4. Когда генератор O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4 был подключён, и газовые компоненты, снабжаемые генератором O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4, являлись [O] с концентрацией 3 % и O_2 с концентрацией 97 %, смешанный газ сначала пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как каталитический окислитель 7 (но не заполненный никаким катализатором), и затем пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как башня денитрификации 8 (наполненная 15 % водным раствором NaOH); концентрация NO по показаниям газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-4 по существу стабилизировалась в пределах 20-40 м. д., и эффективность денитрификации составляла от 96 % до 98 %.

5. Когда генератор O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4 был подключён, и газовые компоненты, снабжаемые генератором O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4, являлись [O] с концентрацией 3 % и O_2 с концентрацией 97 %, смешанный газ сначала пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как каталитический окислитель 7 (но заполненный перманганатом калия), и затем пропускали через стеклянный абсорбционный сосуд, работающий как башня денитрификации 8 (наполненная 15 % водным раствором NaOH); концентрация NO по показаниям газоанализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-4 по существу

стабилизировалась в пределах 0-5 м. д., и эффективность денитрификации составляла от 99.5 % до 100 %.

Из описанных выше опытов видно, что, когда для совместного каталитического окисления использовали свободные радикалы кислорода [O] и перманганат калия, эффективность денитрификации была самой высокой, а скорость денитрификации составляла 99.5 %-100 %; применение для окисления только одного свободного радикала кислорода [O] дало худшие результаты, эффективность денитрификации была немного хуже, а скорость денитрификации составляла 96 %-98 %; ещё более худшие результаты для совместного каталитического окисления давало использование одного перманганата калия, эффективность денитрификации была ниже, а скорость денитрификации составляла от 92 % до 95 %; ещё более худшие результаты получались при использовании для окисления одного O_3 , эффективность денитрификации была ещё ниже, а скорость денитрификации составляла 40.8 %-51 %; и когда для окисления применяли только O_2 , достигаемые результаты были самыми плохими, а скорость денитрификации составляла только 6 %-16 %.

Пример 2

В соответствии со способом и установкой для денитрификации, показанными на Фигуре 2, была изготовлена очень простая установка денитрификации. На этой установке газ пропускали непосредственно через стеклянный абсорбционный сосуд, наполненный 100 мл агента денитрификации для абсорбции, и затем для прямого измерения концентрации NO в газе, выходящем из стеклянного абсорбционного сосуда, применяли газовый анализатор в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-41. Для того, чтобы сделать этот опыт более показательным и простым, баллонный газ, состоящий из N_2 и NO_2 , использовали непосредственно для абсорбции. Содержание NO_2 в испытуемом баллонном газе было равно 5000 м. д. В этом опыте клапан для сброса давления баллонного газа был непосредственно соединён с впускным патрубком стеклянного абсорбционного сосуда, выпускной патрубок стеклянного абсорбционного сосуда был непосредственно соединён с газовым анализатором в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-41, скорость подачи газа была равна 1.5 л/ч. Газ подавали в стеклянный абсорбционный сосуд и начинали записывать время абсорбции. Когда концентрация NO_2 по показаниям газового

анализатора в ультрафиолетовой области типа JNYQ-I-41 медленно увеличивалась от 0 до 1000 м. д., подачу газа прекращали и фиксировали время подачи газа T_1 (мин). Затем стеклянный абсорбционный сосуд с абсорбированным NO_2 (наполненный 100 мл агента денитрификации) помещали в масляный нагреватель для нагрева (температура составляла 80°C), проводили регенерацию отгонкой N_2 в течение 30 мин и охлаждали. Затем проводили абсорбцию с той же скоростью подачи и записывали время T_2 . Используя тот же способ и те же условия, осуществляли регенерацию в течение 30 мин, охлаждение и снова абсорбцию. Таким образом, проводили повторяющиеся стадии абсорбции и повторяющиеся стадии регенерации и зафиксированные величины времени составили: T_1 составляло 45 мин, T_2 – 40 мин, T_3 – 39 мин, T_4 – 38 мин, T_5 – 39 мин, T_6 – 40 мин, T_7 – 38 мин, и T_8 – 38 мин. После более чем 30 циклов абсорбции и регенерации время абсорбции стало по существу стабильным (примерно 26 мин), что свидетельствует о том, что агент денитрификации (R-M) оставался стабильным и мог быть возвращён в цикл для дальнейшего использования. В то же время, то есть с применением стадий простая абсорбция-регенерация-абсорбция-регенерация..., которые могут быть проведены непрерывно и с небольшим изменением способности агента денитрификации к абсорбции, процесс регенерации окислительного газа при денитрификации и установка, показанные на Фигуре 2 являются достаточными для реализации в промышленности способа денитрификации газа и получения побочных продуктов NO_2 и возможности действительного превращения отходов в ценные продукты.

Формула изобретения

1. Способ удаления NO из смешанного газа, включающий следующие стадии:

а. стадию окисления: NO, содержащийся в смешанном газе, подвергают окислению окисляющим агентом с образованием NO₂;

б. стадию денитрификации: после окисления смешанный газ, содержащий NO₂, подвергают абсорбции с помощью агента денитрификации, при этом NO₂ удаляется из газа, и получают агент денитрификации, обогащённый NO₂, и смешанный газ с удалённым NO.

2. Способ удаления NO из смешанного газа по п. 1, который также включает стадию рециклинга агента денитрификации: агент денитрификации, обогащённый NO₂, обрабатывают для получения агента денитрификации, обеднённого NO₂, который возвращают в цикл назад на стадию б.

3. Способ удаления NO из смешанного газа по п. п. 1 или 2, в котором: окисляющий агент на стадии а. выбран из одного или более компонентов из свободных радикалов кислорода, O₃, O₂, ангидрида органической кислоты, пермарганцевой кислоты, пермарганата, вольфрамовой кислоты, первольфрамовой кислоты, вольфрамата, первольфрамата, титановой кислоты, пертитановой кислоты, титаната, пертитаната, молибденовой кислоты, пермолибденовой кислоты, молибдата, пермолибдата, дихромовой кислоты, дихромата, перекиси водорода, железной кислоты и железнокислой соли.

4. Способ удаления NO из смешанного газа по п. п. 1 или 2, в котором окисляющий агент на стадии а. представляет собой сложный окисляющий агент, включающий один или более компонентов из свободных радикалов кислорода, O₃, и/или O₂, а также включающий один или более компонентов из ангидрида органической кислоты, пермарганцевой кислоты, пермарганата, вольфрамовой кислоты, первольфрамовой кислоты, вольфрамата, первольфрамата, титановой кислоты, пертитановой кислоты, титаната, пертитаната, молибденовой кислоты, пермолибденовой кислоты, молибдата, пермолибдата, дихромовой

кислоты, дихромата, перекиси водорода, железной кислоты, железнокислой соли, золота, серебра и палладия

5. Способ удаления NO из смешанного газа по п. п. 1 или 2, в котором стадия а. включает стадию получения O_3 и/или свободных радикалов кислорода, стадию смешения окисляющего агента с газом, содержащим NO, и стадию каталитического окисления.

6. Способ удаления NO из смешанного газа по п. п. 1-5, в котором стадию б. осуществляют в башне денитрификации и указанный смешанный газ, содержащий NO_2 , подвергают контакту с агентом денитрификации в противотоке.

7. Способ удаления NO из смешанного газа по п. п. 1-6, в котором указанный агент денитрификации на стадии б. выбирают из раствора, содержащего неорганическое щелочное вещество и/или органическое щелочное вещество, предпочтительно, из раствора, содержащего щелочной металл, щёлочноземельный металл или гидроксид переходного металла, карбонат, карбоксилат, аммиак или органический амин, более предпочтительно, из раствора гидроксида или карбоната, содержащего Li, Na, K, Mg или Ca.

8. Способ удаления NO из смешанного газа по п. 7, в котором: на стадии с. часть агента денитрификации, обогащённого NO_2 , выпаривают при концентрации, охлаждают и кристаллизуют с получением продукта $M(NO_3)_n$, где n обозначает натуральное число, после кристаллизации маточная жидкость и добавленный свежий агент денитрификации образуют агент денитрификации, обеднённый NO_2 , который возвращают в цикл на стадию б.

9. Способ удаления NO из смешанного газа по любому из п. п. 1-6, в котором агент денитрификации на стадии б. выбирают из раствора полиэтиленгликоля и/или раствора этиленгликоля.

10. Способ удаления NO из смешанного газа по п. 9, в котором: раствор

полиэтиленгликоля и/или раствор этиленгликоля и/или водный раствор содержат также добавку для денитрификации, причём указанную добавку для денитрификации вводят в количестве 0.5-40 вес. %, предпочтительно, 2-30 вес. %, более предпочтительно, 5-25 вес. %, и наиболее предпочтительно, 10-20 вес. %, при этом добавка для денитрификации представляет собой органическое соединение, которое получено путём смешения полиола, многоосновной кислоты и органического амина в определённом соотношении, последующего нагрева до температуры выше 120°C и осуществления эстерификации и/или этерификации, при этом молярное соотношение полиол : многоосновная кислота : органический амин составляет 1 : 0.5-2 : 0.1-3, предпочтительно, 1 : 0.7-1.5 : 0.3-2, более предпочтительно, 1 : 0.9-1.3 : 0.5-1.5, ещё более предпочтительно, 1 : 0.9-1.1 : 0.5-1.2 и наиболее предпочтительно, 1 : 1 : 0.5-1.

11. Способ удаления NO из смешанного газа по п. п. 9 или 10, в котором на стадии с. агент денитрификации, обогащённый NO_2 , пропускают через башню регенерации, полученную обеднённую жидкость возвращают назад на стадию b., при этом используемый метод регенерации выбирают из одного или более методов отгонки газом, нагревания, вакуумизации, обработки ультразвуком, микроволнами или облучением.

12. Способ удаления NO из смешанного газа по п 11, который включает также следующую стадию:

d. стадию концентрирования NO_2 : регенерированный газ, содержащий NO_2 , выделившийся в башне регенерации, подвергают концентрированию в концентрационной башне для рециклинга NO_2 .

13. Способ удаления NO из смешанного газа по п 12, в котором на стадии d. регенерированный газ, содержащий NO_2 , подают в концентрационную башню в средней части концентрационной башни и охлаждают с помощью устройства для охлаждения в верхней части концентрационной башни, затем газообразный NO_2 выводят из верхней части концентрационной башни и охлаждённую конденсированную воду выгружают из нижней части концентрационной башни.

14. Установка для удаления NO из смешанного газа, включающая генератор O₃ или свободных радикалов кислорода [O], смеситель для газов, каталитический окислитель, башню денитрификации, приёмник для растворителей и испарительный кристаллизатор, причём один конец смесителя для газов снабжён газовпускным патрубком для смешанного газа, предусмотрены соединительные трубопроводы между указанным генератором O₃ или свободных радикалов кислорода и смесителем для газов, между смесителем для газов и каталитическим окислителем, между каталитическим окислителем и башней денитрификации, между башней денитрификации и приёмником для растворителей, между приёмником для растворителей и испарительным кристаллизатором, характеризующаяся тем, что трубопровод между указанной башней денитрификации и приёмником для растворителей снабжён перепускным клапаном, который направляет часть агента денитрификации, обогащённого NO₂, в испарительный кристаллизатор.

15. Установка для удаления NO из смешанного газа, включающая смеситель для газов, каталитический окислитель, башню денитрификации, башню регенерации и концентрационную башню, причём один конец смесителя для газов снабжён впускным патрубком для смешанного газа и окисляющего агента, предусмотрены соединительные трубопроводы между указанным смесителем для газов и каталитическим окислителем, между каталитическим окислителем и башней денитрификации, между башней денитрификации и башней регенерации и между башней регенерации и концентрационной башней, характеризующаяся тем, что агент денитрификации, обеднённый NO₂, возвращается по трубопроводу в цикл из выпускного патрубка для агента денитрификации, обеднённого NO₂, в нижней части башни регенерации к впускному патрубку для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации.

16. Установка для удаления NO из смешанного газа по п.15, в которой предусмотрен приёмник для обеднённой жидкости между указанной башней регенерации и башней денитрификации, агент денитрификации, обеднённый NO₂, выходящий из нижней части башни регенерации, подаётся в приёмник для обеднённой жидкости и

выгружается из нижней части приёмник для обеднённой жидкости и направляется по трубопроводу во впускной патрубок для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации.

17. Установка для удаления NO из смешанного газа по п. 16, в которой предусмотрены теплообменники косвенного нагрева между башней денитрификации и башней регенерации, между башней регенерации и приёмником для обеднённой жидкости, причём теплоноситель представляет собой агент денитрификации, обеднённый NO₂, выходящий из башни регенерации и охлаждающая среда представляет собой агент денитрификации, обогащённый NO₂, выходящий из башни денитрификации.

18. Добавка для денитрификации для удаления NO₂ из смешанного газа, причём указанная добавка для денитрификации представляет собой органическое соединение, полученное путём смешения полиола, многоосновной кислоты и органического амина в определённом соотношении, последующего нагрева до температуры выше 120 ° C и осуществления эстерификации и/или этерификации, при этом мольное соотношение полиол : многоосновная кислота : the органический амин составляет 1 : 0.5-2 : 0.1-3, предпочтительно, 1 : 0.7-1.5 : 0.3-2, более предпочтительно, 1 : 0.9-1.3 : 0.5-1.5, ещё более предпочтительно, 1 : 0.9-1.1 : 0.5-1.2 и наиболее предпочтительно, 1 : 1 : 0.5-1.

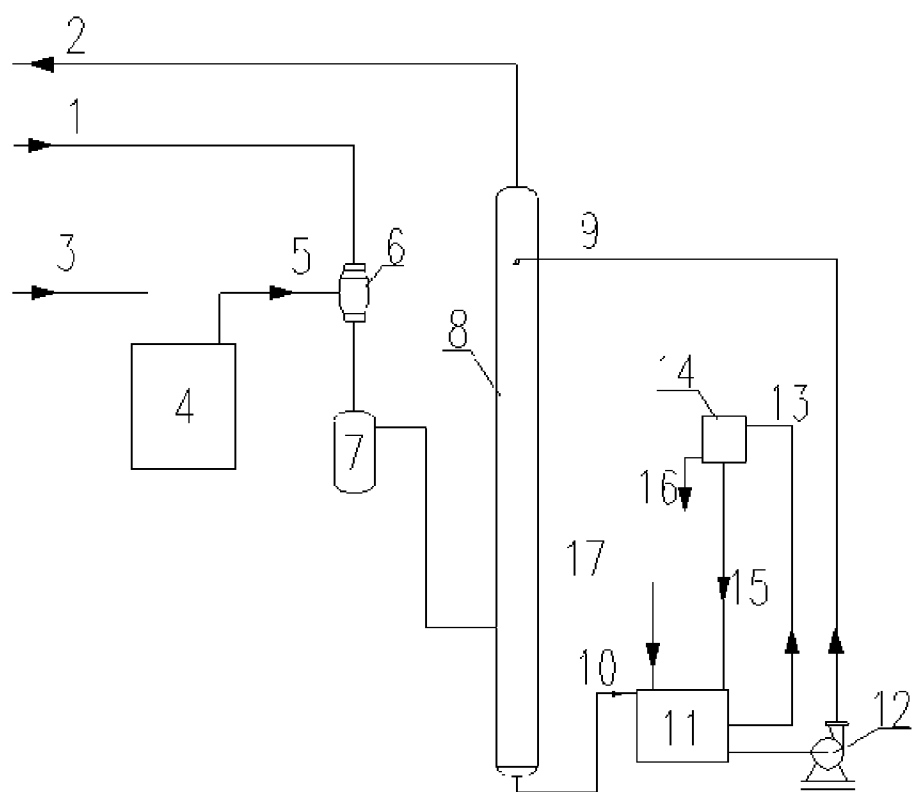
19. Добавка для денитрификации по п. 18, в которой указанный полиол представляет собой органическое соединение, содержащее две или более гидроксильных групп в одно время в одной молекуле, предпочтительно выбранное из одного или более компонентов из этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина, бутандиола, бутантриола, изобутандиола, изобутантриола, пентандиола, пентантриола, пентантетраола, изопентандиола, изопентантриола, изопентантетраола, полиэтиленгликоля, полипропанола и полибутанола.

20. Добавка для денитрификации по п. п. 18 или 19, в которой указанная многоосновная кислота представляет собой органическое соединение, содержащее две или

более карбоксильных групп в одной молекуле, предпочтительно выбранное из одного или более компонентов из этандиовой кислоты, пропандиовой кислоты, бутандиовой кислоты, аминоксидиовой кислоты, нитрилтриуксусной кислоты, ЭДТК, таниновой кислоты, полигалловой кислоты и лимонной кислоты.

21. Добавка для денитрификации по любому из п. п. 18-20, в которой указанный органический амин выбран из алифатических аминов, ароматических аминов и алкилоламинов, причём указанный алифатический амин выбран из одного или более компонентов из метиламина, диметиламина, триметиламина, моноэтиламина, диэтиламина, триэтиламина, монопропиламина, дипропиламина, трипропиламина, н-пропиламина, изопропиламина, монобутиламина, дибутиламина, трибутиламина, н-бутиламина, втор.бутил-амина, изобутиламина, трет.бутиламина этилендиамина, пропилендиамина, гексилендиамина, триэтилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина, полиэтиленполиамина, циклопентиламина, циклогексиламина, циклогептиламина; ароматический амин выбирается из анилина, N-метиланилина, N-этиланилина, N-пропиланилина, N-бутиланилина, N,N-диметиланилина, N,N-диэтиланилина, N,N-дипропиланилина, N,N-дибутиланилина, фенилендиамина, α -нафтиламина, галогенированного анилина, нитроанилина, сульфанилина; алкилоламин выбирается из монометаноламина, диметаноламина, триметаноламина, моноэтаноланамина, диэтаноланамина, триэтаноланамина, N,N-диметилэтаноланамина, N,N-диэтилэтаноланамина, N,N-диизопропилэтаноланамина, N-метилдиэтаноланамина (MDEA), монопропаноланамина, дипропаноланамина, трипропаноланамина, изопропаноланамина, диизопропаноланамина, триизопропаноланамина, монобутаноланамина, дибутаноланамина, трибутаноланамина, N-гидроксиэтилэтилендиамина, дигидроксиэтилэтилендиамина, N,N-дигидроксиэтиланилина, N-этил-N-гидроксиэтиланилина, N-метил-N-гидроксиэтиланилина, о-аминофенола, м-аминофенола, п-аминофенола, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола, 3-диэтиламинофенола, 2-амино-5-нитрофенола, соли аммиака и цетофаксима, N-метилпирролидинола, 2,4-диамино-6-гидроксиимидина, циануровой кислоты, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола, гамма-кислоты, J-кислоты, фенил- J-кислоты, Чикаго кислоты и её солей, H-кислоты и её солей, ди-J-

кислоты, пурпурной кислоты и её солей.



Фигура 1

Фигура 2

