

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 035587

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.13

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

(21) Номер заявки
201791791

(22) Дата подачи заявки
2016.03.09

(54) СПОСОБ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ГАЗА И УСТАНОВКА

(31) 201510124581.4

(56) CN-A-101036851

(32) 2015.03.20

CN-A-103623689

(33) CN

CN-A-101053747

(43) 2018.02.28

CN-A-1768902

(86) PCT/CN2016/075917

CN-A-101352645

(87) WO 2016/150301 2016.09.29

JPS-A-5120780

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

US-A-4024219

БЕИДЖИНГ БОЮАНЬ ХЭНШЭН
ХАЙ-ТЕКНОЛОДЖИ КО., ЛТД (CN)

US-A1-2004062698

(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.

035587 B1

035587 B1

035587

B1

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 все более и более серьезное 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 путем 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 гг. 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 мочевина 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 (Shimonoski) 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 ГВ 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 аминосодержащий 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 аминосодержащая 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 серьезному загрязнению окружающей среды, поэтому следует как можно больше избегать использования аммиака.

Существующие способы удаления NO из дымовых газов методами SCR и 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 моль SO_2 до SO_3 или 1 моль NO до NO_2 требуется расход озона, составляющий от 1.5 до 3 моль 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, все 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 путем 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 дымо-

вом 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 № 201410245417.4 описан процесс и установка для одновременных десульфуризации и денитрификации дымового газа, согласно которому SO₂ 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 SO₂ в дымовом газе могло быть уменьшено до величины менее 30 мг/м³, эффективность денитрификации достигала только примерно 40-80%, а регенерированный газ, выходящий после регенерации, представлял собой смешанный газ, состоящий из CO₂, SO₂ 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 NO₂ окисляющим агентом NO₂ в газе может быть эффективно удален раствором любых щелочных веществ.

Настоящее изобретение предусматривает способ и установку для денитрификации газа, где NO в составе газа сначала окисляется до NO₂ при помощи окисляющего агента, и затем NO₂ 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:

- a) стадия окисления: NO в смешанном газе окисляется окисляющим агентом с образованием NO₂;
- b) стадия денитрификации: после окисления смешанный газ, содержащий NO₂, подвергается абсорбции при помощи агента денитрификации, при этом NO₂ удаляется из газа, и получаются агент денитрификации, обогащенный NO₂ (называемый далее "обогащенной жидкостью"), и смешанный газ с удаленным NO₂;
- c) стадия рециклинга агента денитрификации: обогащенная жидкость обрабатывается с целью получения агента денитрификации, содержащего меньше NO₂ (называемого дальше "обедненной 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 еще одному варианту окисляющий агент, используемый на стадии a), 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 еще более повысить эффективность окисления, может быть использован сложный окисляющий агент, который получен из O₂ и/или O₃ 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:

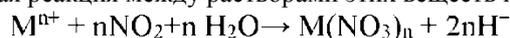


Предпочтительно, когда согласно настоящему изобретению стадия окисления включает также стадию получения окисляющего агента, такого как O₂, O₃ или свободные радикалы кислорода [O], стадию смешения окисляющего агента с газом, содержащим NO_x, и стадию каталитического окисления.

Согласно другому варианту процесс денитрификации на стадии б) может осуществляться в башне денитрификации при атмосферном давлении или под давлением. Предпочтительно, когда газ, содержащий NO_2 , подается в башню денитрификации в нижней ее части, агент денитрификации подается в башню денитрификации в верхней ее части и газ, содержащий NO_2 , контактирует с агентом денитрификации в противотоке в башне денитрификации. Газ с удаленным NO_2 выпускается из верхней части башни денитрификации, агент денитрификации, который абсорбировал NO_2 из газа, превращается в агент денитрификации, обогащенный NO_2 (называемой далее в данной заявке "обогащенной жидкостью"), обогащенная жидкость вытекает из нижней части башни денитрификации и поступает на следующую стадию обработки или рециклинга. Согласно другому варианту стадия б) 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 удаленным NO_2 выпускается из башни денитрификации, затем может выбрасываться непосредственно в атмосферу или может быть передан на другие операции для дальнейшей обработки.

Агент денитрификации на стадии б) 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 (щелочноземельный) 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, обогащенный NO_2 , является раствором, содержащим $\text{M}(\text{NO}_3)_n$, который концентрируется, охлаждается и кристаллизуется для получения $\text{M}(\text{NO}_3)_n$, 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 вес.%, предпочтительно 2-30, более предпочтительно 5-25 и наиболее предпочтительно 10-20 вес.%.

Указанная добавка для денитрификации является разновидностью (видом) органического соединения (R-M), которое получено путем смешения полиола, многоосновной кислоты и органического амина в определенном 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, еще 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, аминоэтановую кислоту, нитрилтрифторуксусную кислоту, ЭДТК (EDTA), таниновую кислоту, полигалловую кислоту, лимонную кислоту и т.п.

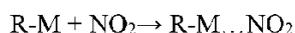
Указанный органический амин выбирается из алифатических аминов, ароматических аминов и алкилоламинов. Указанный алифатический амин выбирается из метиламина, диметиламина, триметиламина, моноэтиламина, диэтиламина, триэтиламина, монопропиламина, дипропиламина, трипропиламина, н-пропиламина, изопропиламина, монобутиламина, дибутиламина, трибутиламина, н-бутиламина, вторбутиламина, 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, сульфоанилина; алкилоламин выбирается из монометаноламина, диметаноламина, триметаноламина, моноэтанололамина, диэтанололамина, триэтанололамина, N,N-диметилэтанололамина, N,N-диэтилэтанололамина, N,N-диизопропилэтанололамина, N-метилдиэтанололамина (MDEA), монопропаноламина, дипропаноламина, трипропаноламина, изопропаноламина, диизопропано-

ламина, триизопропаноламина, монобутаноламина, дибутаноламина, трибутаноламина, 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-гидроксипиримидина, циануровой кислоты, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола, гамма-кислоты, J-кислоты, фенил-J-кислоты, Чикаго кислоты и ее солей, H-кислоты и ее солей, ди-J-кислоты, пурпурной кислоты и ее солей и т.п.

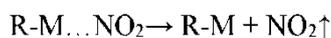
Кроме того, агент денитрификации второго типа может также быть сложным растворителем, используемым для удаления SO₂, как описано в документах CN 103611391 и CN 103495340.

Для того чтобы описать основные принципы настоящего изобретения более четко, 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 фиг. 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 NO₂ и т.п., как показано на фиг. 2.

В случае вариантов, когда используется агент денитрификации первого типа, кристаллизация раствора с концентрированием представляет собой процесс, в котором раствор с абсорбированным NO₂ (обогащенная жидкость) выпаривается в испарителе, охлаждается при помощи охладителя и кристаллизуется в кристаллизаторе с получением продукта M(NO₃)_n. После кристаллизации маточная жидкость может быть возвращена назад в цикл для использования в башне денитрификации, предпочтительно дополненной агентом денитрификации с образованием обедненной жидкости, и затем возвращается в цикл на стадию b).

В случае вариантов, когда используется агент денитрификации второго типа, обогащенная жидкость протекает через устройство для регенерации, полученная обедненная 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 обогащенная жидкость подается 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 NO₂; полученная обедненная жидкость может быть возвращена в цикл непосредственно на стадию b) для повторного использования или может быть также направлена на другой процесс регенерации для дальнейшей регенерации и затем возвращена на стадию b) для повторного использования.

При применении метода нагрева обогащенная жидкость поступает в нагреваемый регенератор, NO₂ выделяется при нагреве, и при этом образуется обедненная жидкость.

При применении метода вакуумизации обогащенная жидкость поступает в вакуумный регенератор, NO₂ выделяется в вакууме, и образуется обедненная жидкость.

В случае ультразвукового метода, микроволнового метода и метода облучения обогащенная жидкость поступает в ультразвуковой регенератор, микроволновой регенератор или регенератор с облучением, NO₂ выделяется под действием ультразвуковых волн, микроволн или облучения, и образуется обедненная 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 "обогащенной 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 "обедненной жидкостью"), затем нагревается до температуры выше 70°C и затем поступает в верхнюю часть башни регенерации. В башне регенерации обогащенная 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., ее температура выше температуры насыщенного водяного пара, соответствующей давлению в башне регенерации), NO_2 , растворенный в обогащенной 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 обогащенная жидкость превращается в обедненную жидкость, вытекает из нижней части башни регенерации, охлаждается до температуры ниже 50°C за счет 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 еще 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 ее части и охлаждается при помощи охлаждающего устройства в верхней части концентрационной башни; затем газообразный NO_2 выводится из верхней части концентрационной башни, и охлажденная конденсированная вода выгружается из нижней части концентрационной башни.

Согласно другому предпочтительному варианту газ NO_2 , выделившийся в процессе регенерации обогащенной 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 удаленным 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., причем 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, приемник для растворителей и испарительный кристаллизатор, при этом один конец смесителя для газов снабжен газопусковым 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 приемником для растворителей и между приемником для растворителей и испарительным кристаллизатором, при этом трубопровод между башней денитрификации и приемником для растворителей снабжен перепускным клапаном, который подает часть агента денитрификации, обогащенного 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 снабжен газовпускным 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 обедненная жидкость возвращается по трубопроводу в цикл из газовыпускного патрубка в нижней части башни регенерации через газовпускной патрубок для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения предусмотрен приемник обедненной жидкости между башней регенерации и башней денитрификации, обедненная жидкость, выходящая из нижней части башни регенерации подается в приемник обедненной жидкости и вытекает из нижней части приемника обедненной жидкости, поступая по трубопроводу в газовпускной 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 приемником обедненной жидкости. Предпочтительно, когда теплообменники между башней денитрификации и башней регенерации и/или между башней регенерации и приемником обедненной жидкости являются теми же самыми теплообменниками косвенного нагрева, где теплоноситель представляет собой обедненную жидкость, выходящую из башни регенерации, и охлаждающая среда является обогащенной жидкостью, выходящей из башни денитрификации. Во всем тексте данной заявки может не быть четкого 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 следующее:

генератор O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$: устройство для превращения чистого кислорода в O_3 или свободные радикалы кислорода $[\text{O}]$;

смеситель: устройство для эффективного и равномерного смешения O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ с газом, содержащим NO ;

каталитический окислитель: устройство, заполненное твердым катализатором или твердым окисляющим агентом, при этом газ, содержащий NO , реагирует с O_2 , или O_3 , или свободными радикалами кислорода $[\text{O}]$ с получением NO_2 ;

башня абсорбции: устройство для непосредственного контакта газа с обедненной жидкостью после денитрификации, при этом эта обедненная жидкость денитрификации абсорбирует NO_2 в газе и становится обогащенной жидкостью процесса денитрификации, которая затем выпускается из башни регенерации;

башня регенерации: устройство для десорбции NO_2 из обогащенной жидкости денитрификации регенерацией путем нагрева, и/или отгонки газом, и/или вакуумизации, при этом обогащенная жидкость процесса денитрификации превращается в обедненную жидкость, и эта обедненная жидкость процесса денитрификации, полученная путем регенерации, снова возвращается назад в абсорбционную башню для повторного использования;

концентрационная башня: устройство для удаления водяного пара из газообразного NO_2 , высвобождающегося путем конденсации при регенерации обогащенной 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 большо-

му 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 путем 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 об. %.

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/м^3 , таким образом, содержание NO_x в газе после обработки может быть снижено до величины менее 30 мг/м^3 .

Описание чертежей

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

На фиг. 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 обедненную жидкость, 10 обозначает обогащенную жидкость, позиция 11 обозначает приемник раствора, позиция 12 обозначает насос в процессе денитрификации, позиция 13 обозначает обогащенную жидкость, подвергающуюся концентрации, позиция 14 обозначает испарительный концентрирующий кристаллизатор, позиция 15 обозначает концентрированную маточную жидкость, позиция 16 обозначает продукт $\text{M}(\text{NO}_3)_n$, осажденный путем кристаллизации, и позиция 17 обозначает неорганическое или органическое щелочные вещества.

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

На фиг. 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 обедненную жидкость, позиция 10 обозначает обогащенную жидкость, позиция 12 показывает насос в процессе денитрификации, позиция 18 обозначает насос для обогащенной жидкости, позиция 19 обозначает насос для обедненной 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 фиг. 1: газообразный O_2 3 поступает в генератор O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4, и в генераторе O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4 образуются O_2 , или O_3 , или свободные радикалы кислорода [O], или их смесь 5; O_2 , или O_3 , или свободные радикалы кислорода [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 (обедненную жидкость) 9, подается в башню денитрификации 8 в верхней части. В башне денитрификации 8 газ, содержащий NO_2 , находится в непосредственном контакте с обедненной жидкостью 9; в это время NO_2 в газе, который содержит NO_2 , абсорбируется обедненной 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 обедненная жидкость 9 с абсорбированным NO_2 превращается в обогащенную жидкость 10, вытекает из нижней части башни денитрификации 8 и поступает в приемник раствора 11. Часть обогащенной жидкости 13 из приемника раствора 11 подается в испарительно-концентрирующий кристаллизатор 14, и получается продукт $M(NO_3)_n$ 16, осажденный при кристаллизации; остальная концентрированная маточная жидкость 15 возвращается в приемник раствора 11, и этот приемник раствора 11 заполняется снова свежей порцией неорганического щелочного вещества или органического щелочного вещества 17. Затем обогащенная жидкость 10 превращается в обедненную 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 фиг. 2: газообразный O_2 3 поступает в генератор O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4, в генераторе O_3 или свободных радикалов кислорода [O] 4 образуются O_2 , или O_3 , или свободные радикалы кислорода [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 (обедненную жидкость) 9, подается в башню денитрификации 8 в верхней части. В башне денитрификации 8 газ, содержащий NO_2 , находится в непосредственном контакте с обедненной жидкостью 9; в это время NO_2 в газе, который содержит NO_2 , абсорбируется обедненной 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 обедненная жидкость 9 с абсорбированным NO_2 превращается в обогащенную жидкость 10, и обогащенная жидкость 10 сжимается под давлением насоса для обогащенной жидкости 18, подвергается теплообмену с нагретой обедненной жидкостью 9 из башни регенерации 22 при помощи оболочки теплообменника 21, при этом температура поднимается; затем она проходит через нагреватель обогащенной жидкости 23 и нагревается паром 27 (нагретый пар может быть заменен жидкостью, имеющей температуру более $100^\circ C$ или дымовым газом с температурой от 130 до $170^\circ C$) до температуры более $70^\circ C$; обогащенная жидкость 10, имеющая температуру более $70^\circ C$, 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 обогащенная жидкость 10 с температурой более $70^\circ C$ находится в непосредственном контакте с паром для отгонки 27; в это время NO_2 в обогащенной 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 обогащенная жидкость 10 превращается в нагретую обедненную жидкость 9, имеющую температуру более $70^\circ C$, и вытекает из нижней части башни регенерации 22; она проходит через трубчатый проход теплообменника 21 и происходит ее обмен теплом с обогащенной жидкостью 10 в оболочке теплообменника, которая подается насосом для обогащенной жидкости 18, при этом температура снижается; обедненная жидкость 9 с пониженной температурой проходит через трубчатый ход охладителя 20, охлаждается до комнатной температуры охлаждающей водой 29 оболочки и автоматически перетекает в приемник обедненной жидкости 19, затем обедненная жидкость 9 в приемнике обедненной 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 обедненная жидкость 9 абсорбирует NO_2 и превращается в обогащенную жидкость 10, и в башне регенерации 22 обогащенная жидкость 10 нагревается, отгоняется и/или вакуумируется для регенерации, таким образом, она снова превращается в обедненную жидкость 9, и обедненная 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 возвращен 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 фиг. 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 трубой, 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 обедненная жидкость 9 представляла собой 15% водный раствор NaOH ;

$\text{M}(\text{NO}_3)_n$, осажденный путем 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 O_2 3 из генератора O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4, и после смешения в смесителе 6 общая стабильная скорость подачи составляла 1.2 л/ч (т.е. скорость подачи O_2 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 O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4 не был подключен и O_3 или свободные радикалы кислорода $[\text{O}]$ 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 O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4 не был подключен и газовый компонент из генератора O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4 представлял собой O_2 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 $[\text{O}]$ 4 был подключен и газовые компоненты, снабжаемые генератором O_3 или свободных радикалов кислорода $[\text{O}]$ 4, являлись O_3 с концентрацией 10% и O_2 с концентрацией 90%, смешанный газ сначала пропускали через стеклянный абсорбцион-

ный 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 O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4 был подключен, и газовые компоненты, снабжаемые генератором O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4, являлись [O] с концентрацией 3% и O₂ 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 O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4 был подключен, и газовые компоненты, снабжаемые генератором O₃ или свободных радикалов кислорода [O] 4, являлись [O] с концентрацией 3% и O₂ 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%; еще более плохие результаты для совместного каталитического окисления давало использование одного перманганата калия, эффективность денитрификации была ниже, а скорость денитрификации составляла от 92 до 95%; еще более плохие результаты получались при использовании для окисления одного O₃, эффективность денитрификации была еще ниже, а скорость денитрификации составляла 40.8-51%; и когда для окисления применяли только O₂, достигаемые результаты были самыми плохими, а скорость денитрификации составляла только 6-16%.

Пример 2.

В соответствии со способом и установкой для денитрификации, показанными на фиг. 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 N₂ и NO₂, использовали непосредственно для абсорбции. Содержание NO₂ в испытуемом баллонном газе было равно 5000 м.д. В этом опыте клапан для сброса давления баллонного газа был непосредственно соединен с впускным патрубком стеклянного абсорбционного сосуда, выпускной патрубков стеклянного абсорбционного сосуда был непосредственно соединен 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 NO₂ 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 T₁ (мин). Затем стеклянный абсорбционный сосуд с абсорбированным NO₂ (наполненный 100 мл агента денитрификации) помещали в масляный нагреватель для нагрева (температура составляла 80°C), проводили регенерацию отгонкой N₂ в течение 30 мин и охлаждали. Затем проводили абсорбцию с той же скоростью подачи и записывали время T₂. 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: T₁ - 45 мин, T₂ - 40 мин, T₃ - 39 мин, T₄ - 38 мин, T₅ - 39 мин, T₆ - 40 мин, T₇ - 38 мин, и T₈ - 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 возвращен в цикл для дальнейшего использования. В то же время, т.е. 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 фиг. 2, являются достаточными для реализации в промышленности способа денитрификации газа, получения побочных продуктов NO₂ и возможности действительного превращения отходов в ценные продукты.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

а) стадия окисления: NO, содержащийся в дымовом газе, подвергают окислению окисляющим агентом с образованием NO₂;

б) стадия денитрификации: после окисления дымовой газ, содержащий NO₂, подвергают абсорбции с помощью агента денитрификации, при этом NO₂ удаляется из газа и получаются агент денитрификации, обогащенный NO₂, и дымовой газ с удаленным NO;

причем агент денитрификации выбирают из раствора полиэтиленгликоля и/или раствора этиленгликоля,

причем раствор полиэтиленгликоля и/или раствор этиленгликоля содержат также добавку для денитрификации, причем указанную добавку для денитрификации вводят в количестве 0.5-40 вес.%,

причем добавка для денитрификации представляет собой органическое соединение, которое получено путем смешения полиола, многоосновной кислоты и органического амина в определенном соотношении, последующего нагрева до температуры выше 120°C и осуществления эстерификации и/или этерификации, при этом мольное соотношение полиол:многоосновная кислота:органический амин составляет 1:0.5-2:0.1-3.

2. Способ удаления NO из дымового газа по п.1, который также включает стадию:

с) рециклинг агента денитрификации: агент денитрификации, обогащенный NO₂, обрабатывают для получения агента денитрификации, обедненного NO₂, который возвращают в цикл назад на стадию б).

3. Способ удаления NO из дымового газа по 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 железноокислой соли.

4. Способ удаления NO из дымового газа по 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, железноокислой соли, золота, серебра и палладия.

5. Способ удаления NO из дымового газа по п.1 или 2, в котором стадия а) включает стадию получения O₃ и/или свободных радикалов кислорода, стадию смешения окисляющего агента с газом, содержащим NO, и стадию каталитического окисления.

6. Способ удаления NO из дымового газа по пп.1-5, в котором стадию б) осуществляют в башне денитрификации и указанный дымовой газ, содержащий NO₂, подвергают контакту с агентом денитрификации в противотоке.

7. Способ удаления NO из дымового газа по пп.1-6, в котором указанную добавку для денитрификации вводят в количестве 2-30 вес.%, более предпочтительно 5-25 вес.% и наиболее предпочтительно 10-20 вес.%, при этом мольное соотношение полиол:многоосновная кислота:органический амин составляет 1:0.7-1.5:0.3-2, более предпочтительно 1:0.9-1.3:0.5-1.5, еще более предпочтительно 1:0.9-1.1:0.5-1.2 и наиболее предпочтительно 1:1:0.5-1.

8. Способ удаления NO из дымового газа по пп.1-7, в котором на стадии с) агент денитрификации, обогащенный NO₂, пропускают через башню регенерации, полученную обедненную жидкость возвращают назад на стадию б), при этом используемый метод регенерации выбирают из одного или более методов отгонки газом, нагревания, вакуумизации, обработки ультразвуком, микроволнами или облучением.

9. Способ удаления NO из дымового газа по пп.1-8, который включает также следующую стадию:

д) стадия концентрирования NO₂: регенерированный газ, содержащий NO₂, выделившийся в башне регенерации, подвергают концентрированию в концентрационной башне для рециклинга NO₂.

10. Способ удаления NO из дымового газа по п.9, в котором на стадии д) регенерированный газ, содержащий NO₂, подают в концентрационную башню в средней части концентрационной башни и охлаждают с помощью устройства для охлаждения в верхней части концентрационной башни, затем газообразный NO₂ выводят из верхней части концентрационной башни и охлажденную конденсированную воду выгружают из нижней части концентрационной башни.

11. Способ удаления NO из дымового газа по п.1, в котором 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.

12. Способ удаления NO из дымового газа по п.1, в котором 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.

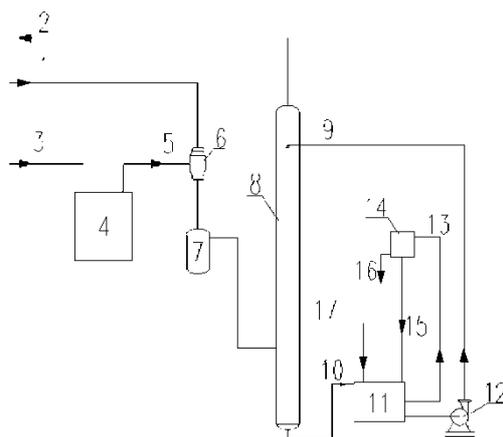
13. Способ удаления NO из дымового газа по п.1, в котором указанный органический амин выбран из алифатических аминов, ароматических аминов и алкилоламинов, причем указанный алифатический амин выбран из одного или более компонентов из метиламина, диметиламина, триметиламина, моноэтиламина, диэтиламина, триэтиламина, монопропиламина, дипропиламина, трипропиламина, н-пропиламина, изопропиламина, монобутиламина, дибутиламина, трибутиламина, н-бутиламина, вторбутиламина, изобутиламина, трет-бутиламина, этилендиамина, пропилендиамина, гексилендиамина, триэтилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина, полиэтиленполиамина, циклопентиламина, циклогексиламина, циклогептиламина; ароматический амин выбирается из анилина, N-метиланилина, N-этиланилина, N-пропилаанилина, N-бутилаанилина, N,N-диметилаанилина, N,N-диэтилаанилина, N,N-дипропилаанилина, N,N-дибутилаанилина, фенилендиамина, α -нафтиламина, галогенированного анилина, нитроанилина, сульфанилина; алкилоламин выбирается из монометаноламина, диметаноламина, триметаноламина, моноэтанололамина, диэтанололамина, триэтанололамина, N,N-диметилаэтанололамина, N,N-диэтилаэтанололамина, N,N-диизопропилэтанололамина, N-метилдиэтанололамина (MDEA), монопропаноламина, дипропаноламина, трипропаноламина, изопропаноламина, диизопропаноламина, триизопропаноламина, монобутаноламина, дибутаноламина, трибутаноламина, 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-гидроксипиримидина, циануровой кислоты, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола, гамма-кислоты, J-кислоты, фенил- J-кислоты, Чикаго кислоты и ее солей, H-кислоты и ее солей, ди-J-кислоты, пурпурной кислоты и ее солей.

14. Установка для удаления NO из дымового газа, включающая смеситель для газов, каталитический окислитель, башню денитрификации, башню регенерации и концентрационную башню, причем один конец смесителя для газов снабжен впускным патрубком для дымового 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, обедненный NO₂, возвращается по трубопроводу в цикл из выпускного патрубка для агента денитрификации, обедненного NO₂, в нижней части башни регенерации к впускному патрубку для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации;

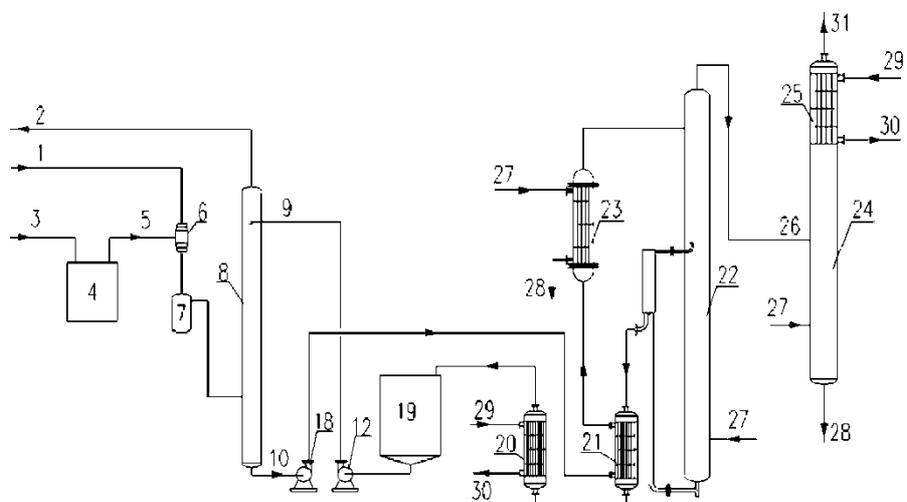
причем указанная установка для удаления NO из дымового газа используется для осуществления способа по пп.1-13.

15. Установка для удаления NO из дымового газа по п.13, в которой предусмотрен приемник для обедненной жидкости между указанной башней регенерации и башней денитрификации, агент денитрификации, обедненный NO₂, выходящий из нижней части башни регенерации, подается в приемник для обедненной жидкости, выгружается из нижней части приемника для обедненной жидкости и направляется по трубопроводу во впускной патрубок для агента денитрификации в верхней части башни денитрификации.

16. Установка для удаления NO из дымового газа по п.15, в которой предусмотрены теплообменники косвенного нагрева между башней денитрификации и башней регенерации, между башней регенерации и приемником для обедненной жидкости, причем теплоноситель представляет собой агент денитрификации, обедненный NO₂, выходящий из башни регенерации, и охлаждающая среда представляет собой агент денитрификации, обогащенный NO₂, выходящий из башни денитрификации.



Фиг. 1



Фиг. 2