



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107486008 A

(43)申请公布日 2017.12.19

(21)申请号 201710919189.8

(22)申请日 2017.09.30

(71)申请人 中晶蓝实业有限公司

地址 100176 北京市大兴区北京市北京经济技术开发区荣华南路10号荣华国际3号楼20层

(72)发明人 童裳慧

(74)专利代理机构 北京悦成知识产权代理事务所(普通合伙) 11527

代理人 樊耀峰

(51)Int.Cl.

B01D 53/83(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/60(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

基于赤泥的烟气处理剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于赤泥的烟气处理剂及其制备方法和应用。该烟气处理剂由包括赤泥粉和纳米级金属氧化物的原料制成；其中，赤泥粉为60~80重量份，所述纳米级金属氧化物包括如下组分：MgO 16~29重量份、MnO₂0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.2~1.0重量份和Fe₂O₃0.02~0.12重量份。本发明的烟气处理剂具有较高的脱硫脱硝的效率，运行过程中用水量少，且无需催化剂床层，减小了阻力的同时降低了运行成本。

1. 一种基于赤泥的烟气处理剂,其特征在于,其由包括赤泥粉和纳米级金属氧化物的原料制成;其中,赤泥粉为60~80重量份,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 16~29重量份、MnO₂ 0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.2~1.0重量份和Fe₂O₃ 0.02~0.12重量份。

2. 根据权利要求1所述的烟气处理剂,其特征在于,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 16~19重量份、MnO₂ 0.005~0.02重量份、CuO 1.0~2.0重量份、CaO 0.2~0.5重量份和Fe₂O₃ 0.02~0.08重量份。

3. 根据权利要求1所述的烟气处理剂,其特征在于,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 24~29重量份、MnO₂ 0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.4~1.0重量份、Fe₂O₃ 0.05~0.12重量份和V₂O₅ 0.005~0.02重量份。

4. 根据权利要求3所述的烟气处理剂,其特征在于,赤泥粉为60~70重量份。

5. 根据权利要求4所述的烟气处理剂,其特征在于,所述纳米级金属氧化物由如下组分组成:MgO 24~29重量份、MnO₂ 0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.4~1.0重量份、Fe₂O₃ 0.05~0.12重量份和V₂O₅ 0.005~0.02重量份。

6. 根据权利要求1所述的烟气处理剂,其特征在于,用于制备所述赤泥粉的赤泥的附液的碱度为3000~15000mg/L。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的烟气处理剂,其特征在于,所述赤泥粉的粒径大于等于200目;所述纳米级金属氧化物的粒径均为10~60nm。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的烟气处理剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤::

(1) 将赤泥于150~200℃下加热烘干,粉碎成粒径大于等于200目的粉末,得到所述赤泥粉;

(2) 将所述赤泥粉和所述纳米级金属氧化物混合均匀。

9. 根据权利要求1~7任一项所述的烟气处理剂在烟气治理中的应用,其特征在于,将所述烟气处理剂与待处理烟气接触;其中,所述烟气处理剂为干态,所述待处理烟气的含氧量为10~20vol%。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述待处理烟气中SO₂的含量小于等于3000mg/Nm³,NO_x的含量小于等于600mg/Nm³。

基于赤泥的烟气处理剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烟气处理剂,尤其是基于赤泥的烟气处理剂,还涉及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 赤泥是制铝工业提取氧化铝时排出的污染性废渣,其具有强碱性,且含有大量的铁氧化物、氧化铝、氧化硅等组分。中国作为世界第四大氧化铝生产国,每年排放的赤泥高达数百万吨。目前,大量的赤泥不能充分有效的利用,占用大量土地堆放,也对环境造成了严重的污染。

[0003] 赤泥中的组分对于烟气脱硫脱硝有一定的促进作用,其中铁氧化物具有良好的催化活性,氧化铝、氧化硅是被广泛研究的脱硝催化剂的载体,因此以赤泥为基础原料制备烟气脱硫脱硝剂具有一定的可行性及应用意义。CN102049180公开了一种用赤泥生产燃煤脱硫剂的方法,赤泥烘干脱水后,除去氧化铁,加入氧化钙,混合后粉碎为 $58\mu\text{m}$ 以下颗粒,该方法工艺简单,投资低,但该发明未有效利用其中的铁氧化物组分,仅能实现脱硫效果。CN103521164A公开了一种以赤泥为主要原料制备的烟气脱汞脱硫脱硝吸附剂,活化后的赤泥在 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4VO_3 混合溶液中加热浸渍,再经干燥、焙烧、破碎、筛选后得到以 MnO_2 和 V_2O_5 联合改性的赤泥。该物质虽可实现脱汞脱硫脱硝的目的,但前期处理较为复杂,运行成本高,不适于工业化运用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种基于赤泥的烟气处理剂,其生产工艺简单,并且可以同步实现脱硫脱硝,从而解决赤泥处理和烟气污染问题。

[0005] 本发明的另一目的在于提供所述烟气处理剂的制备方法,其工艺简单。

[0006] 本发明的再一目的在于提供所述烟气处理剂的应用,其能够将高效地将烟气中的二氧化硫氧化为三氧化硫、并将一氧化氮氧化为二氧化氮,从而实现烟气的高效脱硫脱硝。

[0007] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的。

[0008] 本发明提供一种基于赤泥的烟气处理剂,其由包括赤泥粉和纳米级金属氧化物的原料制成;其中,赤泥粉为60~80重量份,所述纳米级金属氧化物包括如下组分: MgO 16~29重量份、 MnO_2 0.005~0.03重量份、 CuO 1.0~3.5重量份、 CaO 0.2~1.0重量份和 Fe_2O_3 0.02~0.12重量份。

[0009] 根据本发明的烟气处理剂,优选地,所述纳米级金属氧化物包括如下组分: MgO 16~19重量份、 MnO_2 0.005~0.02重量份、 CuO 1.0~2.0重量份、 CaO 0.2~0.5重量份和 Fe_2O_3 0.02~0.08重量份。

[0010] 根据本发明的烟气处理剂,优选地,所述纳米级金属氧化物包括如下组分: MgO 24~29重量份、 MnO_2 0.005~0.03重量份、 CuO 1.0~3.5重量份、 CaO 0.4~1.0重量份、 Fe_2O_3 0.05~0.12重量份和 V_2O_5 0.005~0.02重量份。

[0011] 根据本发明的烟气处理剂,优选地,赤泥粉为60~70重量份。

[0012] 根据本发明的烟气处理剂,优选地,所述纳米级金属氧化物由如下组分组成:MgO 24~29重量份、MnO₂ 0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.4~1.0重量份、Fe₂O₃ 0.05~0.12重量份和V₂O₅ 0.005~0.02重量份。

[0013] 根据本发明的烟气处理剂,优选地,用于制备所述赤泥粉的赤泥的附液的碱度为3000~15000mg/L。

[0014] 根据本发明的烟气处理剂,优选地,所述赤泥粉的粒径大于等于200目;所述纳米级金属氧化物的粒径均为10~60nm。

[0015] 本发明还提供上述烟气处理剂的制备方法,包括如下步骤::

[0016] (1) 将赤泥于150~200℃下加热烘干,粉碎成粒径大于等于200目的粉末,得到所述赤泥粉;

[0017] (2) 将所述赤泥粉和所述纳米级金属氧化物混合均匀。

[0018] 本发明也提供上述烟气处理剂在烟气治理中的应用,将所述烟气处理剂与待处理烟气接触;其中,所述烟气处理剂为干态,所述待处理烟气的含氧量为10~20vol%。

[0019] 根据本发明的应用,优选地,所述待处理烟气中SO₂的含量小于等于3000mg/Nm³,NO_x的含量小于等于600mg/Nm³。

[0020] 本发明的烟气处理剂的制备工艺简单,充分利用赤泥中的有效成分。根据本发明优选的技术方案,将烟气处理剂与富含氧气的烟气接触反应,综合脱硫效率达95%以上、脱硝效率达85%以上。此外,通过本发明基于赤泥的烟气处理剂,运行过程中用水量减少,且无需催化剂床层,减小了阻力的同时降低了运行成本;其脱硫脱硝后产生的废渣可用于建材生产,实现资源化利用。

具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0022] 本发明中,赤泥是指制铝工业提取氧化铝时排出的污染性废渣,其具有强碱性,且含有大量的铁氧化物、氧化钙、氧化铝、氧化硅等组分。

[0023] 本发明中,所述赤泥的附液也称为“赤泥附液”,是指赤泥中含有的液相。本发明中,“wt%”表示质量百分数,“vol%”表示体积百分数。本发明中,“纳米级”是指平均粒径为1~100nm。

[0024] <基于赤泥的烟气处理剂>

[0025] 本发明的烟气处理剂由包括赤泥粉和纳米级金属氧化物的原料制成。根据本发明的一个实施方式,烟气处理剂仅由上述赤泥粉和纳米级金属氧化物制成。在本发明中,基于100重量份烟气处理剂,赤泥粉的用量为60~80重量份,优选为60~70重量份。这样可以改善脱硫脱硝效果。

[0026] 本发明的纳米金属氧化物包括如下组分:MgO 16~29重量份、MnO₂ 0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.2~1.0重量份和Fe₂O₃ 0.02~0.12重量份。

[0027] 根据本发明的一个实施方式,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 16~19重量份、MnO₂ 0.005~0.02重量份、CuO 1.0~2.0重量份、CaO 0.2~0.5重量份和Fe₂O₃

0.02~0.08重量份。优选地,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 17~19重量份、MnO₂ 0.008~0.015重量份、CuO 1.2~1.8重量份、CaO 0.3~0.5重量份和F₂O₃组成0.04~0.06重量份。更优选地,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 18重量份、MnO₂ 0.011重量份、CuO 1.539重量份、CaO 0.4重量份和Fe₂O₃组成0.05重量份。在本发明中,纳米级金属氧化物可以仅由上述组分组成。

[0028] 根据本发明的另一个实施方式,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 24~29重量份、MnO₂ 0.005~0.03重量份、CuO 1.0~3.5重量份、CaO 0.4~1.0重量份、Fe₂O₃组成0.05~0.12重量份和V₂O₅ 0.005~0.02重量份。优选地,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 25~28重量份、MnO₂ 0.015~0.025重量份、CuO 2.2~3.0重量份、CaO 0.5~0.8重量份、Fe₂O₃组成0.06~0.1重量份和V₂O₅ 0.008~0.015重量份。更优选地,所述纳米级金属氧化物包括如下组分:MgO 26.5重量份、MnO₂ 0.02重量份、CuO 2.7重量份、CaO 0.69重量份、Fe₂O₃组成0.08重量份和V₂O₅ 0.01重量份;或者MgO 27.5重量份、MnO₂ 0.025重量份、CuO 1.875重量份、CaO 0.5重量份、Fe₂O₃组成0.085重量份和V₂O₅ 0.015重量份。将上述组分控制在上述范围,可以进一步改善脱硫脱硝效果。在本发明中,纳米级金属氧化物可以仅由上述组分组成。

[0029] 本发明的赤泥粉的组分并没有特别限制。例如,所述赤泥粉包括如下组分:氧化钙6~50wt%,氧化钠2~10wt%,氧化铝5~20wt%,氧化铁5~50wt%和二氧化硅3~25wt%。这样可以进一步提高脱硫脱硝效果。用于制备所述赤泥粉的赤泥的附液的碱度为3000~15000mg/L,优选为5000~10000mg/L。这样可以进一步改善赤泥与其他组分的协同作用,从而提高脱硫脱硝效果。

[0030] 根据本发明的烟气处理剂,所述赤泥粉的粒径可以大于等于200目。所述纳米级金属氧化物的粒径可以为10~60nm,优选为10~50nm,更优选为15~40nm,再优选为20~30nm。本发明中,金属氧化物采用纳米级时,其比表面积增大,增加了金属氧化物与氧气、烟气的接触面积,对于烟气中SO₂及NO_x的吸附功能增加,从而提高脱硫脱硝的效率。当金属氧化物采用本发明的粒径时,其比表面积更适宜烟气中SO₂及NO_x的吸附,可进一步提高脱硫脱硝效率。

[0031] 本发明烟气处理剂中,赤泥具有较高的碱度,能够吸收烟气中的酸性的SO₂;且赤泥中含有丰富的氧化铁,对于NO与O₂的反应具有良好的催化活性;MnO₂和Fe₂O₃对NO均具有更佳的催化氧化效果,将NO催化氧化为NO₂,然后被烟气处理剂中的碱性物质吸收,达到脱硝效果。当纳米金属氧化物中含有V₂O₅时,可以更有效地催化氧化SO₂到SO₃,SO₃与碱性物质反应生成硫酸盐以达到脱硫效果。本发明中,纳米级金属氧化物的加入,增大了比表面积,增加了金属氧化物与氧气、烟气的接触面积,提高了对于烟气中SO₂和NO_x的吸附功能,从而提高了脱硫脱硝的效率。

[0032] <制备方法>

[0033] 本发明的所述烟气处理剂的制备方法包括将赤泥粉和纳米级金属氧化物混合均匀的步骤。所述赤泥粉和纳米级金属氧化物的组成和用量如前所述,这里不再赘述。

[0034] 根据本发明的制备方法,优选地,还包括赤泥粉的制备步骤,包括将赤泥加热烘干和粉碎,得到所述赤泥粉。优选地,所述加热烘干温度为150~200℃,更优选为160~180℃;粉碎的粒径大于等于200目,更优选大于等于250目。

[0035] 根据本发明的制备方法,优选地,还包括纳米级金属氧化物的制备步骤,包括将金属氧化物制备成粒径为10~60nm的纳米级颗粒,得到所述纳米级金属氧化物。优选地,所述纳米级金属氧化物的粒径为10~50nm,更优选为15~40nm;再优选为20~30nm。所述金属氧化物可以使用任何合适的研磨设备研磨至所述粒径,例如高能球磨机。

[0036] <用途>

[0037] 将本发明的烟气处理剂用于烟气治理。将烟气处理剂与待处理烟气接触,从而进行脱硫脱硝。所述烟气处理剂为干态,所述待处理烟气的含氧量为10~20vol%,例如10~15vol%。所述烟气处理剂的组成所前所述,这里不再赘述。

[0038] 待处理烟气的含氧量可以通过氧气调节装置来实现,例如在进入脱硫脱硝设备之前,通过氧气调节装置向烟气中混入氧气或空气来使待处理烟气的含氧量达到10~20vol%。

[0039] 在盐烟气脱硫脱硝之前,可以预先对烟气进行预除尘处理。可以采用除尘器进行预除尘,例如袋式除尘器或静电除尘器。

[0040] 待处理烟气中SO₂的含量可以小于等于3000mg/Nm³,优选为1000~2000mg/Nm³;NO_x的含量可以小于等于600mg/Nm³,优选为300~500mg/Nm³。这样可以进一步保证烟气处理剂发挥更好的作用。

[0041] 烟气处理剂与待处理烟气接触的操作在脱硫脱硝塔内的循环流化床中进行,从而使烟气处理剂与待处理烟气充分接触,进行干法脱硫脱硝处理。本发明中,所述烟气处理剂与待处理烟气接触可采用管道喷射方式。处理后的烟气可以进入除尘器进行除尘处理,得到净化烟气和灰渣;所述净化烟气可直接排入大气中,灰渣中至少一部分作为副产品排出。灰渣中还有另一部分可以返回脱硫脱硝塔内循环利用。

[0042] 以下实施例中,其中赤泥粉是通过将赤泥在180℃下加热烘干,然后粉碎至粒径为200~250目得到的。其中所采用的赤泥的附液碱度为8000mg/L。纳米级氧化物是通过采用球磨机将相应的金属氧化物研磨至粒径为25nm得到的。

[0043] 以下实施例中,入口烟气为经过了预除尘处理,且调节含氧量至15vol%的待处理烟气。入口烟气的基本参数如表1所述。

[0044] 表1 入口烟气基本参数

[0045]

序号	参数	单位	数值
1	入口烟气体积(工况)	m ³ /h	240000
2	入口烟气体积(标况)	Nm ³ /h	162581
3	入口烟温	℃	130
4	SO ₂ 入口浓度	mg/Nm ³	2000
5	入口NO _x 浓度	mg/Nm ³	500
6	设计脱硫率	%	≥95%
7	设计脱硝率	%	≥85%

[0046] 实施例1

[0047] 将表2配方的赤泥粉与纳米级金属氧化物混合均匀,得到基于赤泥的烟气处理剂。

[0048] 表2 基于赤泥的烟气处理剂配比

[0049]

组分	重量份
赤泥粉	80
纳米级MgO	18
纳米级MnO ₂	0.011
纳米级CuO	1.539
纳米级CaO	0.4
纳米级Fe ₂ O ₃	0.05

[0050] 将该烟气处理剂加入循环流化床工艺系统中,采用干法进行同步脱硫脱硝。最终出口废气排放监测结果如表3所示,其脱硫效率达到95%,脱硝效率达到86.5%。

[0051] 表3 脱硫脱硝排放情况

[0052]

序号	参数	单位	数值
1	出口烟气量(工况)	m ³ /h	176117
2	出口烟气量(标况)	m ³ /h	148854
3	排烟温度	°C	50
4	SO ₂ 排放浓度	mg/Nm ³	109.2
5	NO _x 排放浓度	mg/Nm ³	73.7
6	脱硫效率	%	95
7	脱硝效率	%	86.5

[0053] 实施例2

[0054] 将表4配方的赤泥粉与纳米级金属氧化物混合均匀,得到基于赤泥的烟气处理剂。

[0055] 表4 基于赤泥的烟气处理剂配比

[0056]

组分	重量份
赤泥粉	70
纳米级MgO	26.5
纳米级MnO ₂	0.02
纳米级CuO	2.7
纳米级CaO	0.69
纳米级Fe ₂ O ₃	0.08
纳米级V ₂ O ₅	0.01

[0057] 将该烟气处理剂加入循环流化床工艺系统中,采用干法进行同步脱硫脱硝。与实施例1相比,本实施例降低了烟气处理剂中的赤泥粉占比,同时增加了纳米级金属氧化物的配比,并新增了金属氧化物V₂O₅,其他条件不变,工艺过程与实施例1相同。最终出口废气排放监测结果如表5所示,其脱硫效率达到97.8%,脱硝效率达到89.8%。

[0058] 表5 脱硫脱硝排放情况

[0059]

序号	参数	单位	数值
----	----	----	----

1	出口烟气量(工况)	m ³ /h	175016
2	出口烟气量(标况)	m ³ /h	147924
3	排烟温度	°C	50
4	SO ₂ 排放浓度	mg/Nm ³	48
5	NO _x 排放浓度	mg/Nm ³	56
6	脱硫效率	%	97.8
7	脱硝效率	%	89.8

[0060] 实施例3

[0061] 将表6配方的赤泥粉与纳米级金属氧化物混合均匀,得到基于赤泥的烟气处理剂。

[0062] 表6 基于赤泥的烟气处理剂配比

[0063]

组分	重量份
赤泥粉	70
纳米级MgO	27.5
纳米级MnO ₂	0.025
纳米级CuO	1.875
纳米级CaO	0.5
纳米级Fe ₂ O ₃	0.085
纳米级V ₂ O ₅	0.015

[0064] 将该烟气处理剂加入循环流化床工艺系统中,采用干法进行同步脱硫脱硝。与实施例2相比,本实施例调整了各纳米级金属氧化物的配比,其他条件不变,工艺过程与实施例2相同。最终出口废气排放监测结果如表7所示,其脱硫效率达到98.0%,脱硝效率达到91.3%。

[0065] 表7 脱硫脱硝排放情况

[0066]

序号	参数	单位	数值
1	出口烟气量(工况)	m ³ /h	174315
2	出口烟气量(标况)	m ³ /h	147331
3	排烟温度	°C	50
4	SO ₂ 排放浓度	mg/Nm ³	45
5	NO _x 排放浓度	mg/Nm ³	48
6	脱硫效率	%	98.0
7	脱硝效率	%	91.3

[0067] 通过以上实施例可以看出,本发明的基于赤泥的烟气处理剂可有效进行烟气净化,提高脱硫脱硝效率。此外,采用本发明的烟气处理剂进行干法脱硫脱硝工艺过程中,用水量少,无催化层阻力,运行成本低,同时净化后烟气观感较佳,具有较大的经济优势和环境效益。

[0068] 本发明并不限于上述实施方式,在不背离本发明的实质内容的前提下,本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的范围。