(19) **RU** (11) **2 216 396** (13) **C1**

(51) МПК[7] **B 01 J 8/08, A 62 D 3/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002113563/12, 19.10.2000

(24) Дата начала действия патента: 19.10.2000

(30) Приоритет: 20.10.1999 US 09/421,612

(46) Дата публикации: 20.11.2003

(56) Ссылки: GB 2271517 A1 (DORR - OLIVER INCORPORATED), 20.04.1994. SU 494527 A1, 19.02.1976. SU 717998 A1, 25.02.1980. RU 94027337 A1, 27.07.1996. RU 21300209 C1, 10.05.1999. US 5084258 A1, 28.01.1992. EP 0471278 B1, 19.02.1992.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 20.05.2002

(86) Заявка PCT:
US 00/41323 (19.10.2000)

(87) Публикация PCT:
WO 01/45832 (28.06.2001)

(98) Адрес для переписки:
191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-ПАТЕНТ", пат.пов. В.М.Рыбакову, рег.№ 90

(71) Заявитель:
СТАДСВИК, ИНК. (US)

(72) Изобретатель: МЭСОН Дж. Брэдли (US)

(73) Патентообладатель:
СТАДСВИК, ИНК. (US)

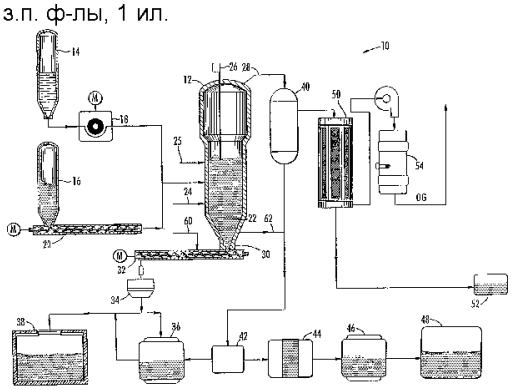
(74) Патентный поверенный:
Рыбаков Владимир Моисеевич

RU 2216396 C1

(54) ОДНОСТАДИЙНОЕ ДЕНИТРОВАНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение касается одностадийного способа удаления NOx из отходов производства, из соединений и из сточных вод. Описан способ, использующий единую реакционную емкость, в которой применяют перегретый пар, при необходимости дополненный кислородом, для восстановления оксидов азота, присутствующих в широком наборе органических соединений. Быстрое восстановление имеет место, когда смесь пар/кислород инжектируют в псевдоожиженный слой, состоящий из керамических зерен. Для восстановления нитратов до азота в реакционную емкость отмеряют восстанавливающие добавки и/или обеспечивают подачу энергии. За счет скорости ожижающей газовой смеси перемешивают зерна, что далее способствует разрушению твердых отходов и содействует самоочищению посредством истирания. В результате исключается наличие агломератов, а кислород в случае его применения в некоторой степени способствует окислению побочных продуктов отходов и обеспечивает дополнительное соблюдение термических условий операции. Изобретение позволяет удалять оксиды азота из отходов производства без ограничений. 22 з.п. ф-лы, 1 ил.



RU 2216396 C1

(19) **RU** (11) **2 216 396** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[7] **B 01 J 8/08, A 62 D 3/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002113563/12, 19.10.2000

(24) Effective date for property rights: 19.10.2000

(30) Priority: 20.10.1999 US 09/421,612

(46) Date of publication: 20.11.2003

(85) Commencement of national phase: 20.05.2002

(86) PCT application:
US 00/41323 (19.10.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/45832 (28.06.2001)

(98) Mail address:
191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230,
"ARS-PATENT", pat.pov. V.M.Rybakovu, reg.№ 90

(71) Applicant:
STADSVIK, INK. (US)

(72) Inventor: MEhSON Dzh. Brehdli (US)

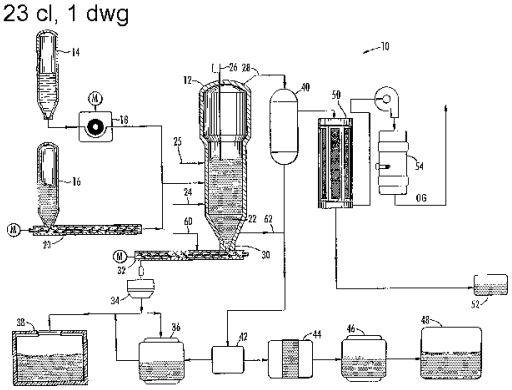
(73) Proprietor:
STADSVIK, INK. (US)

(74) Representative:
Rybakov Vladimir Moiseevich

(54) SINGLE-STAGE DENITRATION

(57) Abstract:

FIELD: removal of NOx from industrial waste, compounds, sewage. SUBSTANCE: invention presents single-stage method of NOx removal from industrial waste products, compounds and sewage. The method provides for using uniform reactionary container, in which superheated steam is used. If necessary it may be supplemented by oxygen for reduction of nitrogen oxides present in a broad set of organic compounds. Sweeping reduction occurs, when a blend steam / oxygen is injected in a air-fluidized bed consisting of ceramic grains. For reduction of nitrates up to nitrogen in the reactionary container they measure reducing additives and /or provide power supply. At the expense of speed of liquefying gas mixture grains are agitated, that further promotes collapse of solid wastes and promotes self-purification by means of attrition. As a result the availability of agglomerates is excluded and oxygen in case of its application, to some degree promotes oxidation of by-products of wastes and ensures additional way to keep the thermal conditions of the operation. EFFECT: invention allows to delete nitrogen oxides from industrial waste products unrestricted. 23 cl, 1 dwg



RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

Настоящее изобретение относится к одностадийному способу удаления NOx соединений из отходов производства, из соединений и из сточных вод. Более конкретно, оно относится к одностадийному способу, использующему емкость с псевдоожиженным слоем для удаления NOx соединений из взрывчатых, опасных и/или радиоактивных материалов.

Эта заявка является частично продолжающей по отношению к патентной заявке США 09/421612 от 20.10.1999.

Обычно оксиды азота можно обнаружить во многих отходах производства и соединениях.

"NOx" включают в себя такие соединения как азотная кислота, нитрат алюминия, нитрат натрия, нитрат аммония, нитрат калия и т.п.

Традиционные технологии удаления NOx включают в себя процессы сухого контактного восстановления для твердых и газообразных нитратных соединений и процессы жидкостного поглощения для газообразных NOx. Процессы сухого контактного восстановления могут быть каталитическими или некаталитическими, а также селективными или неселективными. Селективные восстановительные процессы характеризуются селективным восстановлением газообразных оксидов азота с последующим удалением их в присутствии кислорода. Для газообразных NOx соединений традиционным агентом селективного восстановления является аммиак. Однако при высоких температурах он окисляется с образованием нежелательного оксида азота. Более того, избыточный аммиак сам является загрязнителем. Другие способы селективного восстановления используют катализаторы, такие как иридий. В этом случае проблема заключается в том, что присутствие дисперсных частиц, газообразных серосодержащих кислот и других отравляющих веществ понижает эффективность и долгосрочность катализатора, тем самым увеличивая затраты.

Процессы неселективного восстановления обычно включают в себя добавление восстанавливающего агента к газообразному материалу, содержащему NOx, уничтожение всего свободного кислорода посредством сжигания и восстановление NOx до азота за счет остающегося восстанавливающего агента. В этих процессах обычно используют катализаторы. Восстанавливающие агенты, пригодные в данном случае, одновременно дефицитны и дороги.

Процессы жидкостного поглощения обычно требуют габаритного и дорогостоящего оборудования, такого как абсорбционные колонны. Примером указанного процесса является поглощение оксидов азота водой или щелочным раствором. Другим недостатком процесса жидкостного поглощения является тот факт, что с экономической точки зрения при концентрации NOx в газообразном потоке отходов, превышающей 5000 миллионных долей, эти способы становятся неэффективными.

В ядерной промышленности ежегодно имеет место производство значительных количеств отходов, классифицируемых как сгустки радиоактивно загрязненных солей, ионообменные среды, шламы и растворители. Оксиды азота или содержатся в этих радиоактивных отходах, или производятся во время их обработки. В частности в качестве побочных продуктов при регенерации ядерного топлива с азотной кислотой производятся отходные побочные продукты в виде азотной кислоты и нитрата натрия, обладающие высокой радиоактивностью.

В случае NOx отходов и соединений, находящихся в твердой фазе или в форме суспензий, для разрушения NOx предпринимались попытки использования различных процессов. Применяли вращающиеся кальцинаторы (обжиговые печи) или установки с псевдоожиженным слоем, причем в обоих случаях типичный конечный выход процесса превращения твердых нитратов в газообразные NOx и азот составлял менее 90%. Содержание газообразных NOx обычно превышало 1000 миллионных долей, что требовало дополнительного применения описанных выше экстенсивных способов удаления этих веществ. Кроме того, в установках образуются грубые агломераты, а также присутствуют воспламеняющиеся или взрывчатые смеси нитратов и восстанавливающих агентов.

Еще одна проблема, связанная со способами обработки отходов, известными специалистам в этой области, касается серосодержащих соединений. Присутствие таких соединений в витрификационной плавильной печи может вызвать аккумуляцию скопления расплавленных солей, содержащих серу, поверх расплавленного неорганического остатка (стекла). Для плавильного оборудования это скопление служит причиной больших скоростей коррозии. Оно может иметь также высокую электропроводность, вызывающую короткое замыкание нагревающих электродов в плавильной печи. В добавление к этому, если большие количества воды контактируют со скоплением расплавленной соли, содержащей серу, потенциально могут возникнуть взрывоопасные условия.

Далее присутствие тяжелых металлов в неорганических остатках может сделать конечные отходы производства вредными, в результате чего потребуется дополнительная обработка остатка перед его удалением или повышение расходов на удаление. К тому же неорганический остаток может содержать растворимые компоненты, способные после обработки образовывать водные растворы. После удаления эти растворы могут привести к загрязнению окружающей среды.

Наиболее близким аналогом заявленного изобретения является способ удаления NOx из отходящих газов путем восстановления аммиаком или мочевиной в псевдоожиженном слое реакционной емкости.

Однако известным способом не представляется возможным достичь желаемого эффекта, связанного с удалением NOx из твердых и жидких отходов.

Весьма желательно иметь способ, который не имеет ограничений и недостатков, свойственных описанным выше известным способам удаления оксидов азота из соединений и потоков отходов.

Поставленная задача решается тем, что осуществляют способ удаления оксидов азота, согласно которому:

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

обеспечивают наличие подаваемых для очистки отходов, содержащих указанные оксиды азота,

обеспечивают наличие реакционной емкости, содержащей реакционный слой, имеющий нижнюю зону, среднюю зону и верхнюю зону,

нагревают указанную реакционную емкость до рабочей температуры, по меньшей мере, 400°C, но ниже температуры приведения в летучее состояние любых металлических ионов в указанных отходах, подаваемых для очистки,

инжектируют перегретый пар, кислород, восстановители и материал отходов в указанную реакционную емкость с такой скоростью, при которой он перемешивает указанный материал отходов и выносит мелкие частицы твердых фаз из указанного реакционного слоя, и обеспечивают работу, по меньшей мере, указанной средней зоны указанного реакционного слоя при условиях интенсивного восстановления таким образом, чтобы, по существу, все из указанных оксидов азота в указанном материале отходов восстанавливались при указанной рабочей температуре, тем самым устраняя, по существу, все указанные оксиды азота, присутствующие в указанном материале отходов, и оставляя неорганический твердый остаток с низким содержанием указанных оксидов азота и газообразный отходящий поток с низким содержанием указанных оксидов азота.

Способ может включать операцию совместного инжектирования кислорода с указанным паром в указанную нижнюю зону и указанную верхнюю зону с обеспечением работы указанной нижней зоны и указанной верхней зоны при окисляющих условиях.

Задача решается также тем, что осуществляют операцию совместного инжектирования кислорода с указанным паром в указанную нижнюю зону с обеспечением работы указанной нижней зоны при окисляющих условиях.

Осуществляют также операцию совместного инжектирования кислорода с указанным паром в указанную верхнюю зону с обеспечением работы указанной верхней зоны при окисляющих условиях.

Указанная рабочая температура составляет, по меньшей мере, 400°C.

Указанная рабочая температура выше температуры приведения в летучее состояние содержащихся в указанной реакционной емкости хлоридов металлов и фторидов металлов и ниже температуры приведения в летучее состояние содержащихся в указанной реакционной емкости ионов металлов.

Отходы содержат соединения серы, а указанные восстановители выбирают из группы, состоящей из соединений алюминия, фосфатных соединений и углеродсодержащих соединений.

В указанном реакционном слое содержатся инертные зерна.

Указанные инертные зерна содержат зерна аморфной окиси алюминия.

Указанные инертные зерна имеют диаметр, по меньшей мере, около 300 мкм, а указанный пар инжектируют со скоростью, достаточной для псевдоожижения указанного слоя.

Инертные зерна имеют диаметр приблизительно 2000 мкм, а указанный пар инжектируют со скоростью, достаточной для перемешивания указанных зерен в указанном слое.

Пар инжектируют в указанную реакционную емкость при средней скорости реакционного слоя, по меньшей мере, 30 см/с.

Задача решается также тем, что осуществляют операцию перемешивания указанного материала отходов в указанной реакционной емкости, чтобы ускорить восстановление указанных оксидов азота путем применения перегретого пара.

Для содействия разрушению агломератов и самоочищению указанного реакционного слоя пар подают через газораспределительное устройство со скоростью на выходе сопел указанного газораспределительного устройства, превышающей 90 м/с.

Осуществляют также операцию инжектирования, по меньшей мере, одного реагента в указанную реакционную емкость для повышения уровня восстановления указанных оксидов азота.

Реагент выбирают из группы, состоящей из твердого углеродсодержащего материала, растворимого углеродсодержащего материала и соединений металлов.

Соединения металлов выбирают из группы, состоящей из соединений железа, соединений никеля, соединений меди и соединений кобальта.

Задача решается также тем, что осуществляют операцию инжектирования, по меньшей мере, одной добавки в указанную реакционную емкость для образования щелочноземельных солей с высокими точками плавления.

Добавку выбирают из группы, состоящей из соединений алюминия и фосфатных соединений.

Материал отходов может представлять собой отходящий газ с высоким содержанием NOx, полученный из процесса термического денитрования.

Осуществляют также операцию удаления твердых частиц большего размера из нижней части указанной реакционной емкости.

Дополнительно промывают указанный реакционный слой для растворения растворимых солей и агломератов.

Промывание имеет место в нижней секции указанной реакционной емкости.

Согласно своим главным аспектам и в кратком изложении настоящее изобретение представляет способ и аппаратуру для превращения оксидов азота непосредственно в азот с преобразованием пара в единой емкости. Нитратные соединения или отходы подают в единую емкость совместно с ожижающим газом, состоящим из пара и при необходимости кислорода. Единая емкость содержит слой инертной среды, изготовленной из материала с высокой плотностью, такого как зерна аморфной окиси алюминия, диаметр которых достигает 3000 мкм. Ожижающие газы инжектируют с очень высокими скоростями, доходящими до 240 м/с.

В первом варианте осуществления настоящего изобретения в качестве источника тепла для испарения воды в подаваемых отходах, а также в качестве главного восстанавливающего агента (восстановителя)

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

применяют углеродсодержащие материалы. Специалистам в области удаления оксидов азота из подаваемых отходов должно быть вполне понятно, что термины "восстанавливающий агент" и "восстановитель" означают химические препараты или материалы, полезные для удаления кислорода из соединения или добавления водорода в соединение.

Емкость разделена на три зоны, причем самая нижняя зона работает при окисляющих условиях, создающихся за счет добавления перегретого пара с кислородом, который реагирует с углеродом, образуя CO/CO_2 и генерируя тепло для испарения содержащейся воды и нагрева нитратных соединений до температуры восстановления. Средняя зона работает при условиях интенсивного восстановления, в которых NO_3, NO, N_2O и NO_2 восстанавливаются до N_2. Преобразование углеродсодержащих материалов в этой зоне посредством пара образует CO, H_2 и CH_4, которые служат в качестве газообразных агентов, обладающих сильными восстановительными свойствами. Верхняя зона работает при окисляющих условиях, создающихся за счет добавления дополнительного количества кислорода, который окисляет остающиеся C, CO, CH_4 и H_2, образованные во второй или средней зоне, образуя CO_2 и воду. В результате такого процесса в отходном газе, выходящем из единой емкости, находятся только незначительные количества NOx, CO и H_2, причем процесс требует добавления небольшой дополнительной энергии.

Во втором варианте осуществления изобретения нижняя зона работает при окисляющих условиях, а средний и верхний участки работают при условиях интенсивного восстановления. Этот процесс приводит к уменьшенному выходу NOx и повышенному выходу CO и H_2 и также требует добавления небольшой дополнительной энергии. Ее можно обеспечить электрическими нагревателями.

В третьем варианте осуществления изобретения все три участка работают при условиях интенсивного восстановления. Этот процесс приводит к уменьшенному количеству NOx, увеличенному количеству CO и H_2 и требует добавления дополнительной энергии.

В четвертом варианте осуществления изобретения нижний и средний участки работают при условиях интенсивного восстановления, а верхний участок - при окисляющих условиях. Этот процесс приводит к низкому выходу NOx и отсутствию выхода CO и H_2, но требует расхода дополнительной энергии.

Чертеж представляет собой схематичную иллюстрацию системы, которая предназначена для удаления NOx из потока отходов или из соединения согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

Настоящее изобретение охватывает аппаратуру и способ для удаления NOx из соединений, содержащих нитраты, и из отходов производства, подаваемых для очистки. Эти аппаратура и способ будут описаны, в частности, применительно к радиоактивным отходам, однако посредством описанных далее способа и компонентов системы можно обрабатывать любой тип отходов или любой поток продукта, содержащие оксиды азота.

В основе способа по изобретению лежит использование единой реакционной емкости с псевдоожиженным слоем, применяющей для сжижения пар. Емкость может работать при условиях интенсивного восстановления или при условиях интенсивного восстановления в комбинации с окисляющими условиями. Для видоизменения окисляющих или восстанавливающих условий в реакционной емкости (называемой также реактором) можно использовать различные ожижающие газы или добавки. Типичный перечень таких газов включает в себя водород, кислород (в тех случаях, когда желательны окисляющие условия), метан, аммиак и т.д. Для дальнейшего видоизменения восстанавливающих или окисляющих условий в слое в качестве добавок можно добавлять древесный уголь, углеродсодержащие материалы, сахара, перекись водорода и т.д. Для обработки отходящих газов, выделяемых в ходе процесса, применяют мокрые скрубберы. Отходы, которые можно обработать согласно настоящему изобретению, включают не только потоки отходов, содержащих NOx, полученные в результате разложения ионообменных смол, но также и аналогичные потоки отходов, полученные в результате переработки ядерных материалов, взрывчатых веществ и веществ, используемых в энергетике, а также из удобрений, газообразных потоков отходящих газов и т.п.

На чертеже показана система согласно настоящему, изобретению, обозначенная в целом ссылочным номером 10. Она включает в себя единую реакционную емкость 12. В указанную емкость подают предназначенные для очистки отходы, которые могут содержать жидкие суспензии и шламы 14 и/или твердые фазы 16. Для доставки текучих веществ, способных к перекачиванию, к реакционной емкости 12 в случае жидких суспензий и шламов 14 можно использовать пневматический насос, перистальтический насос или устройство 18 другого типа. В случае твердых фаз 16 для такой же доставки потока твердых отходов можно использовать винтовой шнек 20.

В псевдоожиженном слое реакционной емкости 12 применяют инертную среду 22. Предпочтительно, чтобы она состояла из инертного материала, такого как кремнезем или окись алюминия, который может служить в качестве теплоотвода. Наиболее предпочтительны в данном случае зерна аморфной окиси алюминия с диаметром, по меньшей мере, 200 мкм, а предпочтительно до 1000 мкм, но можно использовать и зерна диаметром до 5000 мкм. Такой размер зерен препятствует их выносу из емкости и, таким образом, сводит перенос вещества к минимуму. Другим преимуществом аморфной окиси алюминия является тот факт, что она не будет образовывать эвтектические солесодержащие стекла, которые могут образовывать вредные агломераты, воздействующие на эффективность реактора, как это имеет место в случае использования обычного кремнеземного песка. К тому же аморфная окись алюминия обладает

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

исключительной прочностью и твердостью, а также устойчивостью к износу, вызываемому трением и столкновением частиц в слое.

Для испарения воды в подаваемых для очистки отходах, а также в качестве источника тепла в реакционную емкость 12 добавляют древесный уголь, сахар и/или другие углеродсодержащие материалы. При необходимости можно применять, кроме того, восстановители и катализаторы, такие как оксалаты, оксиды или нитраты железа или никеля. Для дальнейшего улучшения процесса денитрования материалы реакционного слоя можно видоизменять, включая в них те или иные металлы. Например, добавление к среде реакционного слоя 5-10% оксида железа может повысить уровень восстановления NOx более чем в два раза. Через впускное отверстие 24 в реакционную емкость 12 вводят ожижающую среду (газы). По сравнению с газообразными продуктами сгорания пар в качестве ожижающей среды предпочтителен, т. к. он более реактивен. Посредством своего воздействия на процесс преобразования углеродсодержащих материалов пар генерирует CO и H_2, обладающие сильными восстанавливающими свойствами. Газообразные NOx соединения можно инжектировать через впускное отверстие 24 совместно с ожижающими газами.

Генерируемое паром тепло позволяет реакционной емкости работать при температуре, требуемой для восстановления оксидов азота. Это тепло может также перевести серосодержащие соединения в летучее состояние, тем самым выделяя их из неорганических остатков. Как указывалось выше, присутствие таких соединений серы может стать причиной аккумуляции скопления расплавленных солей, содержащих серу, поверх расплава неорганического остатка, что вызывает коррозионное разрушение оборудования. Электропроводное скопление может также послужить причиной короткого замыкания нагревающих электродов или создания потенциально взрывоопасных условий в случае контакта с большим количеством воды. Настоящий способ посредством восстановления превращает, например, сульфаты, такие как Na_2SO_4, в летучие SOx и/или H_2S. Переводя в летучее состояние такие серосодержащие соединения, настоящий способ обходит указанные проблемы, традиционно связанные с восстановлением потоков отходов, содержащих оксиды азота. Остаток восстановленной серы можно затем расплавить в стеклообразное состояние без образования скопления солей, содержащих серу, поверх скопления стекла в плавильной печи.

Ожижающей средой может быть инертный газ, но предпочтителен в этом качестве газ, участвующий в реакции. В указанной среде может присутствовать кислород. Наиболее предпочтительна среда в виде перегретого пара. В зависимости от среды слоя скорость псевдоожижения может находиться в интервале от приблизительно 30 см/с до более высоких значений. Предпочтительны величины в интервале 90-300 см/с, выбираемые в зависимости от размера среды слоя. Распределительные устройства разработаны в расчете на обеспечение скоростей, более высоких по сравнению с нормальными скоростями в варианте газ/сопло. Типичные скорости распределительных устройств для газа составляют 30-60 м/с, однако, в предпочтительном варианте осуществления изобретения для ожижающего газа желательны скорости более 120 м/с.

Высокая скорость струи ожижающего газа имеет несколько преимуществ. Имеющий высокую скорость ожижающий газ направляют в виде струи в вертикально ориентированный слой, обеспечивая соударение струи со средой, способствующее разрушению более мягкой, рыхлой части подаваемого материала и разбиванию агломератов. Кроме того, зерна среды самоочищаются вследствие истирания в зоне сильных соударений около распределительного устройства для ожижающего газа.

Предпочтительно, чтобы реакционная емкость 12 работала в режиме сцеживания. В этом случае натрий и другие легкоплавкие эвтектики присутствуют только в небольших количествах (менее 2%) и легко удаляются из слоя. Зерна среды самоочищаются посредством истирания. Очень ограниченное содержание неконвертированных нитратов и соединений натрия в огромной степени минимизирует потенциальную возможность агломерации.

Как указывалось выше, реакционная емкость 12 может работать с применением одного из четырех способов, причем в первом способе более низко расположенная зона слоя среды работает при окисляющих условиях. Чтобы обеспечить такое условие, кислород смешивают с паром и вводят в реакционную емкость 12 через впускное отверстие 24. При необходимости он может находиться в перегретом состоянии. Предпочтительное значение абсолютного давления в реакционной емкости 12 составляет приблизительно 88-98 кПа. Предпочтительно, чтобы она работала при 600-800°C. Протяженность глубины слоя среды предпочтительно лежит между 90 и 240 см. Средняя зона слоя среды в реакционной емкости 12 работает при условиях интенсивного восстановления, а верхняя - при окисляющих условиях, обеспеченных добавлением кислорода через впускное отверстие 25. Температуру указанной емкости поддерживают нагревателем 26 или посредством перегретых ожижающих газов, обеспечивающих при необходимости дополнительную энергию, в частности, во время запуска. После восстановления NOx до азота азот пар и другие образующиеся газы покидают емкость 12 через выпускное отверстие 28. Через этот же выход покидают емкость 12 мелкоразмерные преобразованные остатки, включая увлеченные потоком дисперсные частицы. Более тяжелые частицы и осколки выводят наружу через выход 30 и переносят к коллектору 34 с помощью винтового шнека 32. Предпочтительно, чтобы указанный шнек охлаждался водой. Из коллектора 34 его содержимое можно направить к стабилизирующему устройству 36 или к конечному коллектору 38 преобразованных остаточных отходов.

При необходимости для винтового шнека

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

32 можно обеспечить возможность промывания водой. Воду можно вводить в нижнюю часть указанного шнека через впускное отверстие 60. Она растворяет любую растворимую натриевую соль или какие-либо другие агломераты, собирающиеся в нижней части реакционной емкости 12. Соляной водный раствор удаляют из нижней части реакционной емкости 12 через затянутое сеткой выпускное отверстие 62. При желании соляной водный раствор, вышедший из выпускного отверстия 62, можно собрать в устройстве 42, разделяющем остатки.

Газообразный азот, пар, какой-либо другой синхронно образующийся газ и мелкие частицы проходят через скруббер/испаритель 40. Любой негазообразный преобразованный остаток или частицы, собранные в скруббере/испарителе 40, направляют к устройству 42, разделяющему остатки, где нерастворимый преобразованный остаток выделяют из раствора растворимой соли. Преобразованный остаток направляют к стабилизирующему устройству 36, а раствор соли - к устройству 44, разделяющему соли, затем к устройству 46 для сушки солей и, в конце концов, к блоку 48 для упаковки солей. Между реакторным выпускным отверстием 28 для газа и скруббером/испарителем 40 можно установить определенным образом выбранный фильтр (не показан). Собранные этим фильтром твердые фазы можно направить к устройству 36, стабилизирующему остатки. Затем охлажденные и очищенные синхронно образующиеся газ и водяные пары проходят к конденсатору 50. Полученную в результате воду направляют к баку 52, предназначенному для оборотной воды, в то время как образующийся газ перемещается к термическому конвертеру 54. Затем перед выпуском отходящие газы (ОГ) из термического конвертера 54 подвергают обследованию на соответствие существующим требованиям по охране окружающей среды.

В условиях способа 1, описанного выше и далее, операции способа по изобретению приводят в результате к выходу конечного газообразного отходящего потока с очень низким содержанием NOx и отсутствием CO и H_2. Система обычно требует расхода небольшой дополнительной энергии. В системе очистки отходящих газов удаление NOx в данном случае не требуется, поскольку уровни NOx, выходящие из реакционной емкости 12, как правило, менее 25 миллионных долей. Не требуется также добавление термического конвертера 54 для окисления CO и CH_4.

В порядке альтернативы, а именно во втором варианте осуществления изобретения, нижняя зона слоя среды в реакционной емкости 12, как указывалось выше, может работать при окисляющих условиях, в то время как соответствующие средняя зона и лежащие над ней зоны работают при условиях интенсивного восстановления. По сравнению со способом 1 способ 2 приводит в результате к пониженному количеству NOx на выходе реакционной емкости 12, однако он повышает уровни содержания CO и H_2, а также содержание других органических соединений, присутствующих в небольших количествах в продукции реакционной емкости 12. В реакционной емкости 12 обычно требуется добавление дополнительной энергии. Требуется также термический конвертер 54.

В способе 3 реакционная емкость 12 работает только при условиях интенсивного восстановления. Этот способ приводит в результате к пониженным количествам NOx, увеличению содержания CO и H_2 и требует повышенной дополнительной энергии и применения термического конвертера 54.

В способе 4 только верхняя зона слоя среды реакционной емкости 12 работает при окисляющих условиях. Этот способ позволяет получать продукт с низким содержанием NOx и отсутствием CO и H_2 при возрастании расхода дополнительной энергии. При практическом использовании этого способа термический конвертер 54 не требуется.

Следует отметить, что газообразные NOx можно обработать также путем прямого введения в реакционную емкость 12 совместно с другими отходами, подаваемыми для очистки. Например, отходящий газ с высоким содержанием NOx, полученный из витрификационной плавильной печи или путем процесса термического денитрования, может быть использован как в виде потока отходов, так и в функции ожижающего газа. Однако совместно с ним инжектируют также пар, чтобы поддержать общую газовую струю через реакционный слой при количестве пара, превышающем 20%, и обеспечить одинаковые значения скоростей ожижающих газов.

Испытание показало полезность добавления металлов к слою для содействия восстановлению NOx. Металлические добавки требуются не всегда, но они полезны для максимизации степени превращения NOx в газообразный азот. Типичными соединениями металлов, которые можно применять в данном случае, являются оксалаты или нитраты меди, кобальта, железа или никеля. Их можно инжектировать с концентрациями менее 0,5% совместно с отходами, подаваемыми для очистки.

Уникальной особенностью одного из предпочтительных вариантов осуществления изобретения является добавление древесного угля или углеродсодержащих твердых фаз к слою в том случае, когда размер диаметра добавляемых частиц достигает 1,3 мм. Большие частицы углерода поддерживают постоянство текущего содержания углерода, которое невозможно обеспечить в случае типичных мелкодисперсных сахаров, порошков органических соединений или жидких химических препаратов, применявшихся ранее для содействия восстановлению нитратов. Присутствие более крупных частиц углеродсодержащих твердых фаз совместно с добавлением растворимого углерода в форме муравьиной кислоты, сахаров и т.д. обеспечивает отличные уровни восстановления нитратов. Присутствие углеродсодержащих соединений в слое будет генерировать в нем в результате преобразования пара CO и H_2, обладающие высокими восстанавливающими свойствами.

Кроме того, чтобы образовать соли со щелочноземельными элементами, обладающие высокими точками плавления,

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

можно добавить определенные добавки, такие как металлический алюминий, а также фосфатные соли или оксиды. Например, в то время как натриевые эвтектики имеют относительно низкие температурные точки плавления, фосфат натрия представляет собой натриевую соль с высокой точкой плавления. Такие комбинированные элементы помогают свести к минимуму образование агломератов в слое.

В настоящем способе тяжелые металлы или неорганические катионы посредством добавления соответствующих фторидов и хлоридов можно превратить в летучие фторидные или хлоридные соединения. Как указывалось выше, присутствие тяжелых металлов в неорганических остатках может сделать конечные отходы производства вредными, что требует дополнительной обработки остатка перед его удалением. Например, в отходах производства, содержащих относительно нелетучий CsO, хлоридные добавки могут превратить цезий в очень летучий $CsCl_2$, тем самым выделяя катион тяжелого металла из неорганического остатка. Путем превращения таких опасных металлов или катионов в соответствующие фториды и хлориды и удаления их из неорганического остатка за счет их летучести настоящий способ обходит эту проблему, традиционно связанную с восстановлением потоков отходов, содержащих оксиды азота.

Далее в рамках настоящего изобретения можно применять добавки, направленно регулирующие растворимость конечного неорганического остатка. Как указывалось выше, растворимые компоненты в остатке могут образовывать водные растворы, которые после своего удаления способны привести к загрязнению окружающей среды. В настоящем способе примером такого направленного регулирования растворимости остатка является добавление нитрата алюминия к отходам, содержащим натрий. При соблюдении правильных пропорций эта добавка производит натрийалюминиевые оксиды, нерастворимые в воде. За счет превращения таких растворимых компонентов в нерастворимые производные настоящий способ обходит эту проблему, традиционно связанную с восстановлением потоков отходов, содержащих оксиды азота.

Специалистам в области удаления NOx из отходов, подаваемых для очистки, будет понятно, что в описанные выше предпочтительные варианты осуществления изобретения могут быть внесены многочисленные изменения и замены, не выходящие за границы идеи и объема изобретения, которые определены прилагаемой формулой.

Формула изобретения:

1. Способ удаления оксидов азота, согласно которому обеспечивают наличие, подаваемых для очистки отходов, содержащих указанные оксиды азота, обеспечивают наличие реакционной емкости, содержащей реакционный слой, имеющий нижнюю зону, среднюю зону и верхнюю зону, нагревают указанную реакционную емкость до рабочей температуры, по меньшей мере, 400 °С, но ниже температуры приведения в летучее состояние любых металлических ионов в указанных отходах, подаваемых для очистки, инжектируют перегретый пар, кислород, восстановители и материал отходов в указанную реакционную емкость с такой скоростью, при которой он перемешивает указанный материал отходов и выносит мелкие частицы твердых фаз из указанного реакционного слоя, и обеспечивают работу, по меньшей мере, указанной средней зоны указанного реакционного слоя при условиях интенсивного восстановления таким образом, чтобы, по существу, все из указанных оксидов азота в указанном материале отходов восстанавливались при указанной рабочей температуре, тем самым устраняя, по существу, все указанные оксиды азота, присутствующие в указанном материале отходов, и оставляя неорганический твердый остаток с низким содержанием указанных оксидов азота и газообразный отходящий поток с низким содержанием указанных оксидов азота.

2. Способ по п. 1, который включает операцию совместного инжектирования кислорода с указанным паром в указанную нижнюю зону и указанную верхнюю зону с обеспечением работы указанной нижней зоны и указанной верхней зоны при окисляющих условиях.

3. Способ по п. 1, который включает операцию совместного инжектирования кислорода с указанным паром в указанную нижнюю зону с обеспечением работы указанной нижней зоны при окисляющих условиях.

4. Способ по п. 1, который включает операцию совместного инжектирования кислорода с указанным паром в указанную верхнюю зону с обеспечением работы указанной верхней зоны при окисляющих условиях.

5. Способ по п. 1, в котором указанная рабочая температура составляет, по меньшей мере, 400°С.

6. Способ по п. 1, в котором указанная рабочая температура выше температуры приведения в летучее состояние содержащихся в указанной реакционной емкости хлоридов металлов и фторидов металлов, и ниже температуры приведения в летучее состояние содержащихся в указанной реакционной емкости ионов металлов.

7. Способ по п. 1, в котором указанные отходы содержат соединения серы, а указанные восстановители выбирают из группы, состоящей из соединений алюминия, фосфатных соединений и углеродсодержащих соединений.

8. Способ по п. 1, в котором в указанном реакционном слое содержатся инертные зерна.

9. Способ по п. 8, в котором указанные инертные зерна содержат зерна аморфной окиси алюминия.

10. Способ по п. 8, в котором указанные инертные зерна имеют диаметр, по меньшей мере, около 300 мкм, а указанный пар инжектируют со скоростью, достаточной для псевдоожижения указанного слоя.

11. Способ по п. 8, в котором указанные инертные зерна имеют диаметр приблизительно 2000 мкм, а указанный пар инжектируют со скоростью, достаточной для перемешивания указанных зерен в указанном слое.

12. Способ по п. 8, в котором указанный

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1

пар инжектируют в указанную реакционную емкость при средней скорости реакционного слоя, по меньшей мере, 30 см/с.

13. Способ по п. 8, который включает операцию перемешивания указанного материала отходов в указанной реакционной емкости, чтобы ускорить восстановление указанных оксидов азота путем применения перегретого пара.

14. Способ по п. 1, в котором для содействия разрушению агломератов и самоочищению указанного реакционного слоя пар подают через газораспределительное устройство со скоростью на выходе сопел указанного газораспределительного устройства, превышающей 90 м/с.

15. Способ по п. 1, который включает операцию инжектирования, по меньшей мере, одного реагента в указанную реакционную емкость для повышения уровня восстановления указанных оксидов азота.

16. Способ по п. 15, в котором указанный совместный реагент выбирают из группы, состоящей из твердого углеродсодержащего материала, растворимого углеродсодержащего материала и соединений металлов.

17. Способ по п. 16, в котором указанные соединения металлов выбирают из группы, состоящей из соединений железа, соединений никеля, соединений меди и соединений кобальта.

18. Способ по п. 1, который включает операцию инжектирования, по меньшей мере, одной добавки в указанную реакционную емкость для образования щелочно-земельных солей с высокими точками плавления.

19. Способ по п. 18, в котором указанную добавку выбирают из группы, состоящей из соединений алюминия и фосфатных соединений.

20. Способ по п. 1, в котором указанный материал отходов представляет собой отходящий газ с высоким содержанием NO_x, полученный из процесса термического денитрования.

21. Способ по п. 1, который включает операцию удаления твердых частиц большего размера из нижней части указанной реакционной емкости.

22. Способ по п. 1, который содержит промывание указанного реакционного слоя для растворимых солей и агломератов.

23. Способ по п. 1, в котором указанное промывание имеет место в нижней секции указанной реакционной емкости.

RU 2216396 C1

RU 2216396 C1