



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105107379 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201510516291. 4

(22) 申请日 2015. 08. 20

(71) 申请人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路
17923 号

(72) 发明人 程星星 马春元 王志强 王涛
王鲁元

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 赵妍

(51) Int. Cl.

B01D 53/90(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

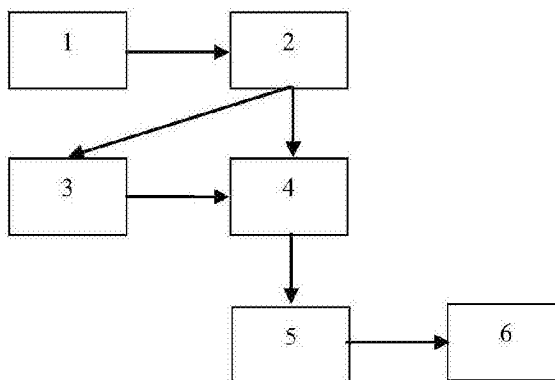
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种全碳烟气脱硝系统及脱硝方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全碳烟气脱硝系统及脱硝方法,以碳基材料为催化剂,一氧化碳为还原剂,实现氮氧化物的高效脱除,方法包括如下步骤:根据烟气中氧气的含量确定反应的模式,该模式分为高氧模式和低氧模式,其中,所述高氧模式为烟气和还原气体分别进入不同的反应区反应设定时间后,烟气和还原气体再分别进入对方的反应区中进行反应;所述低氧模式为烟气与还原气体进入同一反应区中进行反应,每个反应区中均安装有碳载体催化剂。采用此全碳脱硝系统,可以实现以碳载体为催化剂,以一氧化碳为还原剂的高效脱硝,脱硝成本低廉,不生成其他有害成分,对烟气的温度及组分的适应性强,特别适合电厂、钢铁冶金行业等以碳物质为燃料的工业行业。



1. 一种全碳烟气脱硝系统,其特征在于:系统包括入口烟气检测装置、控制系统、一氧化碳投放装置以及反应装置,其中,反应装置包括第一反应区和第二反应区,第一反应区和第二反应区内均填充有碳载体催化剂,控制系统分别与一氧化碳投放装置和入口烟气检测装置连接,入口烟气检测装置与烟气的入口通道连接,烟气的入口通道和一氧化碳投放装置均分别与第一反应区和第二反应区连接,控制系统根据检测到的入口烟气中氧气的浓度控制烟气和一氧化碳进入反应装置的同一反应区或不同反应区。

2. 根据权利要求1所述的全碳烟气脱硝系统,其特征在于:所述反应装置为两室反应器、回转式反应器、移动床反应器或循环流化床。

3. 根据权利要求2所述的全碳烟气脱硝系统,其特征在于:所述反应装置的出口安装有出口气体检测装置和气体后处理装置,出口气体检测装置和气体后处理装置之间相互连接。

4. 一种全碳烟气脱硝方法,其特征在于:包括如下步骤:根据烟气中氧气的含量确定反应的模式,该模式分为高氧模式和低氧模式,其中,所述高氧模式为烟气和一氧化碳分别进入不同的反应区进行反应,经过设定时间后,烟气和一氧化碳再分别投入对方的反应区中进行反应,如此交替往复,将一氧化碳与烟气分隔,阻止烟气中的氧气对还原剂的消耗;所述低氧模式为烟气与一氧化碳进入同一反应区中进行反应,每个反应区中均填充有碳载体催化剂。

5. 根据权利要求4所述的全碳烟气脱硝方法,其特征在于:烟气和一氧化碳进行反应的温度为100-300℃。

6. 根据权利要求4所述的全碳烟气脱硝方法,其特征在于:所述高氧模式在入口烟气中氧气浓度高于1%时开启,当开启高温模式时,一氧化碳的投入量为烟气中氮氧化物量的1-5倍。

7. 根据权利要求4所述的全碳烟气脱硝方法,其特征在于:所述低氧模式在入口烟气中氧气浓度不高于1%时开启,当开启低温模式时,一氧化碳的投入量大于烟气中两倍的氧气量和烟气中氮氧化物量的总和。

8. 根据权利要求4所述的全碳烟气脱硝方法,其特征在于:所述碳载体催化剂包括碳载体和负载在碳载体上的活性金属。

9. 根据权利要求8所述的全碳烟气脱硝方法,其特征在于:所述碳载体为活性焦、活性半焦或活性炭。

10. 根据权利要求8所述的全碳烟气脱硝方法,其特征在于:所述活性金属为铜、铁、铬、钴或锰中的一种或多种。

一种全碳烟气脱硝系统及脱硝方法

技术领域

[0001] 本发明属于烟气处理领域,具体涉及一种全碳烟气脱硝系统及脱硝方法。

技术背景

[0002] 进入 21 世纪以来,伴随中国工业的快速发展,污染问题日益严重,氮氧化物是主要的大气污染物之一。综合考虑各种因素及效益,目前最常用的技术是选择性催化还原技术(SCR),但是 SCR 技术由于使用的催化剂多为钒钛系催化剂,生物毒性较高对生态环境具有较大威胁,并且中毒失活后难以再生。并且该技术以氨或者尿素作为还原剂,会对管道产生腐蚀;控制不当易使氨逃逸产生二次污染及造成空气预热器的堵塞;存储困难,一旦泄露容易引起大范围恐慌。

发明内容

[0003] 为了解决现有技术中存在的弊端,本发明提供一种全碳烟气脱硝系统及脱硝方法。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案为:

[0005] 一种全碳烟气脱硝系统,系统包括入口烟气检测装置、控制系统、一氧化碳投放装置以及反应装置,其中,反应装置包括第一反应区和第二反应区,第一反应区和第二反应区内均填充有碳载体催化剂,控制系统分别与一氧化碳投放装置和入口烟气检测装置连接,入口烟气检测装置与烟气的入口通道连接,烟气的入口通道和一氧化碳投放装置均分别与第一反应区和第二反应区连接,控制系统根据检测到的入口烟气中氧气的浓度控制烟气和一氧化碳进入反应装置的同—反应区或不同反应区。

[0006] 通过检测入口烟气的温度及组分,选择反应器的运行模式,并且制备或供给设定摩尔量的一氧化碳还原剂进行一氧化碳与氮氧化物的催化反应。

[0007] 优选的,所述反应装置的出口安装有出口气体检测装置和气体后处理装置,出口气体检测装置和气体后处理装置之间相互连接。

[0008] 出口气体检测装置检测出口气体的组分以后,气体后处理装置根据气体组分及处理要求进行可选择的后处理过程,这样可以有效处理掉有毒气体,从而防止对环境造成污染。

[0009] 优选的,所述反应装置为两室反应器、回转式反应器、移动床反应器或循环流化床。

[0010] 一种全碳烟气脱硝方法,包括如下步骤:根据烟气中氧气的含量确定反应的模式,该模式分为高氧模式和低氧模式,其中,所述高氧模式为烟气和一氧化碳分别进入不同的反应区进行反应,经过设定时间后,烟气和一氧化碳再分别投入对方的反应区中进行反应,如此交替往复,将一氧化碳与烟气分隔,阻止烟气中的氧气对还原剂的消耗;所述低氧模式为烟气与一氧化碳进入同一反应区中进行反应,每个反应区中均安装有碳载体催化剂。

[0011] 还原气体为一氧化碳。如果不对其进行利用,就需要对其进行处理,防止一氧化碳

污染环境。本方法中将一氧化碳作为还原性气体,一方面可有效利用这些行业生产中产生的一氧化碳,节省成本,另一方面将废弃的一氧化碳进行利用,避免其污染环境。

[0012] 优选的,所述的设定时间为 0.5-5min。

[0013] 优选的,烟气和一氧化碳进行反应的温度为 100-300℃。在该温度范围内,碳载体不会被氧化,一氧化碳和氮氧化物之间的化学反应可以进行,且一氧化碳可以被氧气氧化,所以,在该温度范围内,在保证基本的化学反应可以进行外,可保护碳载体不被氧化,没有损失。

[0014] 优选的,所述高氧模式在入口烟气中氧气浓度高于 1%时开启。

[0015] 进一步优选的,当开启高氧模式时,一氧化碳的投入量(摩尔量)为烟气中氮氧化物量(摩尔量)的 1-5 倍。以保证氮氧化物的高效脱除。

[0016] 优选的,所述低氧模式在入口烟气中氧气浓度不高于 1%时开启。

[0017] 进一步优选的,当开启低氧模式时,一氧化碳的投入量(摩尔量)大于烟气中两倍的氧气量和烟气中氮氧化物的量(摩尔量)的总和。以保证氮氧化物的高效脱除。

[0018] 优选的,所述碳载体催化剂包括碳载体和负载在碳载体上的活性金属。其中碳载体价格低廉,制备简单,活性金属组分可以提高氮氧化物的还原活性并降低反应温度。

[0019] 进一步优选的,所述碳载体为活性焦、活性半焦或活性炭。此类物质均有很大的比表面积和氮氧化物吸附容量。

[0020] 进一步优选的,所述活性金属为铜、铁、铬、钴或锰中的一种或多种。此类金属可有效催化氮氧化物的还原反应,且价格低廉,对环境无毒,易于处理。

[0021] 进一步优选的,所述活性金属负载到碳载体上的方法为浸渍法、水热法、化学蒸汽镀层法、有机合成法或机械混合法。

[0022] 本发明的反应原理为:

[0023] 烟气中的氮氧化物在碳载体催化剂的催化作用下,在一氧化碳的还原作用下,生成无害的氮气和二氧化碳,反应方程式为: $2CO+2NO=N_2+2CO_2$ 和 $4CO+2NO_2=N_2+4CO_2$ 。通过对体系中温度的控制,实现氮氧化物高效脱除的同时,避免了碳载体本身的氧化消耗,也避免了一氧化碳被烟气中氧气的消耗,将有效反应限定在一氧化碳和氮氧化物之间,如,当烟气中氧气浓度较高时,烟气和一氧化碳分别通入不同的反应区进行反应,烟气中的氮氧化物被吸附到催化剂表面生成含氮化合物,同时实现烟气中氮氧化物的脱除,当交替切换为流通一氧化碳时,催化剂表面的含氮化合物被还原为氮气,完成氮氧化物的还原。

[0024] 本发明的有益技术效果为:

[0025] 1、采用此全碳脱硝系统,可以实现以碳载体为催化剂,以一氧化碳为还原剂的高效脱硝,脱硝成本低廉,不生成其他有害成分,对烟气的温度及组分的适应性强,特别适合电厂、钢铁冶金行业等以碳物质为燃料的工业行业。

[0026] 2、通过对烟气中氧气浓度的检测,选择反应模式,可以实现氮氧化物高效脱除的同时,避免了碳载体本身的氧化消耗,也避免了一氧化碳被烟气中氧气的消耗,将有效反应限定在一氧化碳和氮氧化物之间。

[0027] 3、对于燃煤锅炉或制焦及冶金行业,含碳物质来源广泛,制备方便。如燃煤锅炉设备所使用的原料煤可以制成焦炭等碳载体物质,可作为脱硝过程的催化剂,制备焦炭过程中产生的一氧化碳亦可作为脱硝过程的还原剂;制焦和冶金行业则本身就有大量的焦炭、

高炉煤气等含碳产品或副产品,可作为脱硝碳载体催化剂或还原剂一氧化碳的来源。

[0028] 4、一氧化碳对反应管道没有腐蚀性,不会对管道造成损害,且一氧化碳的存储方便,不用担心一氧化碳的泄漏。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明的结构示意图。

[0030] 其中,1、入口烟气检测装置,2、控制系统,3、一氧化碳投放装置,4、反应装置,5、出口气体检测装置,6、气体后处理装置。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明。

[0032] 如图 1 可知,一种全碳烟气脱硝系统,包括入口烟气检测装置 1、控制系统 2、一氧化碳投放装置 3 以及反应装置 4,其中,反应装置 4 包括第一反应区和第二反应区,第一反应区和第二反应区内均填充有碳载体催化剂,控制系统 2 分别与一氧化碳投放装置 3 和入口烟气检测装置 1 连接,入口烟气检测装置 1 与烟气的入口通道连接,烟气的入口通道和一氧化碳投放装置 3 均分别与第一反应区和第二反应区连接,控制系统 2 根据检测到的入口烟气中氧气的浓度控制烟气和一氧化碳进入反应装置 4 的同一反应区或不同反应区。

[0033] 入口烟气检测装置 1 安装在烟气入口处的探测器包括氧气浓度传感器和氮氧化物浓度传感器,可以检测入口烟气中这些物质的浓度,进而确定反应器的反应模式以及向烟气中投放的一氧化碳的量,进而控制相应装置的运行。

[0034] 反应装置 4 可以是两室反应器、回转式反应器、移动床反应器或循环流化床。

[0035] 一氧化碳投放装置 3 可以为存储罐或钢瓶,通过控制该装置的阀门的大小来控制一氧化碳的投放量。而一氧化碳的来源可以为向一氧化碳供应商购买;由煤炭热解或气化得到;对于冶金、钢铁或焦化企业,则可由高炉煤气供给。

[0036] 出口气体检测装置 5 安装在烟气出口处的探测头包括一氧化碳浓度传感器、氮氧化物浓度传感器等。

[0037] 气体后处理装置 6 在出口气体检测装置 5 检测到一定量的一氧化碳或氮氧化物时启动。低氧工况下气体后处理装置 6 用于氧化未完全反应的一氧化碳。高氧工况下处理装置 6 用于一氧化碳气体侧,对一氧化碳气体出口处为完全还原的氮氧化物进行深度还原,具体实施方法可参考专利 2015101192677。

[0038] 通过检测入口烟气的温度及组分,选择反应器的运行模式,并且制备或供给设定摩尔量的一氧化碳还原剂进行一氧化碳与氮氧化物的催化反应。出口气体检测装置 5 检测出口气体的组分以后,气体后处理装置 6 根据气体组分及处理要求进行可选择的后处理过程,这样可以有效处理掉有毒气体,从而防止对环境造成污染。

[0039] 实施例 1

[0040] 反应装置 4 为移动床反应器。

[0041] 一种全碳烟气脱硝方法,包括如下步骤:

[0042] 1、入口烟气检测装置 1 监测得知烟气中氧气的含量为 0.8%,此时开启低氧模式;

[0043] 2、烟气和一氧化碳(一氧化碳的量为烟气中三倍氮氧化物的量和烟气中氧气的

和)混合,一同进入到移动床反应器中进行反应,反应的温度为 150℃,反应器内的空速比为 4000h⁻¹。

[0044] 移动床中装载有碳载体催化剂颗粒,碳载体催化剂包括载体活性焦和负载在活性焦上的活性金属铜。活性金属铜通过浸渍法负载到活性焦载体上。

[0045] 实施例 2

[0046] 反应装置 4 为循环流化床。

[0047] 一种全碳烟气脱硝方法,包括如下步骤:

[0048] 1、入口烟气检测装置 1 监测得知烟气中氧气的含量为 2%,此时开启高氧模式;

[0049] 2、烟气和一氧化碳(一氧化碳的量为烟气中氮氧化物的量的五倍)分别进入到循环流化床中的不同区进行反应,反应的温度为 300℃,反应 0.5min 后。循环流化床内分为上升区和下降区两个区域,床内装载催化剂床料,床料在上升区和下降区循环,床料的循环速率由反应时间确定。烟气进入下降区,一氧化碳进入上升区,催化剂在下降区内吸附烟气中的氮氧化物,生成表面含氮化合物,接着循环进入上升区,和一氧化碳反应生成氮气。

[0050] 循环流化床中装载有碳载体催化剂颗粒,碳载体催化剂包括载体活性半焦和负载在活性半焦上的活性金属铜和铁。活性金属铜和铁通过水热法负载到活性半焦载体上。

[0051] 实施例 3

[0052] 反应装置 4 为双室反应器。

[0053] 一种全碳烟气脱硝方法,包括如下步骤:

[0054] 1、入口烟气检测装置 1 监测得知烟气中氧气的含量为 5%,此时开启高氧模式;

[0055] 2、烟气和一氧化碳(一氧化碳的量为烟气中氮氧化物的量的三倍)分别进入到双室反应器中的不同反应室进行反应,反应的温度为 100℃,每隔 5min,烟气和一氧化碳的投入方向进行切换,开始投入到对方的反应区进行反应,分别进行烟气中氮氧化物反应并吸附到催化剂表面生成含氮化合物以及一氧化碳和含氮化合物反应生成氮气的反应。

[0056] 双室反应器中安装有碳载体催化剂,碳载体催化剂包括载体活性炭和负载在活性炭上的活性金属铁、铬和锰。活性金属铁、铬和锰通过化学蒸汽镀层法负载到活性炭载体上。

[0057] 上述虽然结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对发明保护范围的限制,所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围内。

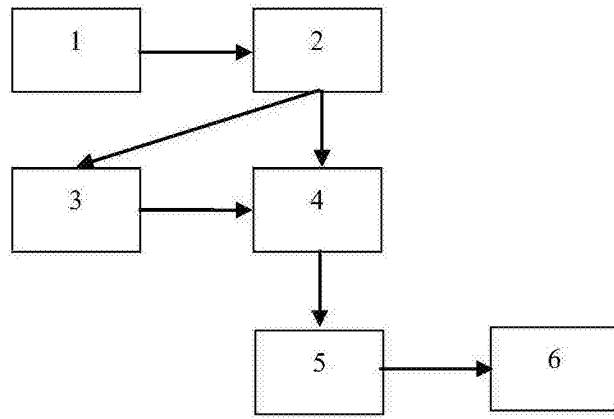


图 1