



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92110482.0

[51] Int.Cl⁵

B01D 53/34

[43] 公开日 1993 年 4 月 7 日

[22] 申请日 92.9.18

[30] 优先权

[32] 91.9.18 [33] JP [31] 265371 / 91

[32] 92.4.3 [33] JP [31] 109038 / 92

[71] 申请人 三井矿山株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 伊藤义郎

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺

B01D 53/08

说明书页数: 7 附图页数: 2

[54] 发明名称 含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法

[57] 摘要

一种含有含卤物质废气的稳定处理方法,可避免由于卤素积累而使压力增加或隔板阻塞。此方法包括使用由第一和第二移动床组成的气体处理设备,其中碳质吸附剂从上向下移动,废气送入第一移动床和逆向通过碳质吸附剂脱硫,将氮加到已通过第一移动床的废气中和送入第二移动床,逆向通过碳质吸附剂脱氮,同时将碳质吸附剂送入第二移动床脱氮,然后将碳质吸附剂送入第一移动床脱硫和然后再生,其特征在于在第二移动床中与碳质吸附剂的流向平行地设置可透气的隔壁,将吸附剂床分成废气进口一侧的床和在出口一侧的另一床,在废气出口一侧的床中已向下移动的碳质吸附剂送入第一移动床,而在废气入口一侧的床中已向下移动和吸附了氯化铵的碳质吸附剂则排出系统之外并进行再生。

1. 除含有 SO_x 和 NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法, 此方法包括使用气体处理设备, 此设备由第一移动床和第二移动床组成, 其中碳质吸附剂从上部向下部移动, 首先将废气送入第一移动床和逆向通过碳质吸附剂 在此主要进行脱硫, 然后将氮加到已通过第一移动床的废气中和送入第二移动床, 逆向通过碳质吸附剂, 在此主要进行脱氮, 同时先将碳质吸附剂送入第二移动床, 在此碳质吸附剂进行脱氮, 然后将碳质吸附剂送入第一移动床, 在此碳质吸附剂进行硫氧化物的吸附, 然后进行再生, 其特征在于在第二移动床中与碳质吸附剂的流向相平行地设置一个可透气的间壁, 将吸附剂床分成废气进口一侧的一个床和在出口一侧的另一个床, 在废气出口一侧的床中已向下移动的碳质吸附剂势必送入第一移动床, 而在废气入口一侧的床中已向下移动和吸附了卤化铵的碳质吸附剂则排出系统之外并进行再生。

2. 根据权利要求1 所述的除含有 SO_x 和 NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法, 其特征在于气体处理设备由两个串联的垂直设置的移动床组成, 下边的床是主要用于进行脱硫的第一移动床和上边的床是主要用于进行脱氮的第二移动床。

3. 根据权利要求1 所述的除含有 SO_x 和 NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法, 其特征在于在气体入口一侧的栅板10和间壁12之间形成废气入口一侧的床(A床) 和在下部提供吸附剂排出口13, 和在A床中已流动的和吸附大量卤化铵的碳质吸附剂从吸附剂排出口13排出和进行再生。

4. 根据权利要求3 所述的除含有 SO_x 和 NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法, 其特征在于在栅板10和间壁12之间还提供次级栅

板11。

5. 根据权利要求4 所述的除含有SO_x 和NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法, 其特征在于次级栅板11可用作可透气的间壁以代替间壁12。

6. 除含有SO_x 和NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮设备, 此设备包括第一移动床和第二移动床, 其中碳质吸附剂从第二移动床向第一移动床移动; 在第一和第二移动床的两侧设置栅板单元, 以控制碳质吸附剂向下移动; 在第二移动床内与碳质吸附剂流向平行设置可透气的间壁, 将吸附床分隔为在废气入口一侧的一个床和出口一侧的另一个床, 在废气出口一侧的床内已向下移动的碳质吸附剂就势必送入第一移动床, 而在废气进口一侧的床内已向下移动和吸附了卤化铵的碳质吸附剂则从系统中排出和进行再生; 在第一和第二移动床的气体入口一侧的栅板单元内装设次级栅板, 和在第二移动床内废气入口一侧的床的底部装设吸附剂排出口。

含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法

本发明涉及含有硫氧化物、氮氧化物以及含卤物质(如氯化氢、氟化氢等)的废气的脱硫和脱氮方法之改进。更具体地是涉及燃煤废气,它含有相当大量的卤素,例如卤素组分约为几个ppm到200ppm。

已开发和检验了各种对燃煤废气的脱硫和脱氮方法。首先预期:采用碳质吸附剂的干法脱硫和脱氮的使用将会增加,因为有很为优点:不存在废水处理的问题和工艺操作的占地面积小。

采用碳质吸附剂的脱硫和脱氮方法包括:将废气逆向通过移动床型的反应器,在此反应器中碳质吸附剂竖直地从上部向下部移动,这样硫氧化物被吸附和除去,和氮氧化物藉助于氨而分解和除去。在此方法中,当待处理的废气中硫氧化物的浓度不高时,脱硫和脱氮可在一个反应器中同时完成,但当硫氧化物浓度较高时,就需要使用气体处理设备,它包括:串接相连的由第一移动床和第二移动床构成的一个反应器,在此反应器中,碳质吸附剂从上部向下部移动,首先将废气送入第一移动床和使废气逆向通过碳质吸附剂层来主要进行脱硫,和然后将氨加到通过第一移动床的废气中,再送入第二移动床和使废气逆向通过碳质吸附剂层。在此方法中,碳质吸附剂是先送入第二移动床,进行脱氮反应,然后再送入第一移动床以吸附硫氧化物,和由于吸附以硫酸或铵盐形式的硫氧化物而使其活性下降的碳质吸附剂则从反应器中排出,接着进行再生和再利用。

在这种干法脱硫和脱氮工艺中,即使待处理废气中含有如氯化氢的含卤物质,当碳质吸附剂的吸附容量足够时,这些含卤物质也能与硫氧

化物一起被吸附和除去。但是，与硫氧化物相比这些含卤物质较难于在碳质吸附剂上被吸附，因此当硫氧化物的浓度较高而碳质吸附剂的吸附容量又不够时，或者当处理操作是在这样的条件下进行即控制碳质吸附剂的移动使硫氧化物的吸附直到接近饱和吸附容量时，含卤物质就几乎不被吸附而通过第一移动床，接着与加到第一移动床与第二移动床之间的氨气反应生成卤化铵盐，又与废气一起进入第二移动床和吸附在第二移动床内的碳质吸附剂上。已在其上吸附了卤化铵盐的碳质吸附剂在移动床中向下移动和送入第一移动床。当吸附了卤化铵盐的碳质吸附剂与含有大量硫氧化物的废气在第一移动床内接触时，硫氧化物与卤化铵盐反应生成硫酸铵和亚硫酸铵和再产生卤化氢气体。这就是说，在废气中含有的含卤物质被循环和在第一移动床和第二移动床之间逐渐积聚。当从第一移动床送入第二移动床的气体中卤的浓度增加时，由于加入氨气而生成的卤化铵的量也就增加和卤化铵大量吸附在第二移动床中的碳质吸附剂上，特别是吸附在气体进口侧的碳质吸附剂上，因而造成压力降增加和入口栅板(louver)部件的堵塞。

本发明的一个目的是提供一个从除了含有 SO_x 和 NO_x 外还含有含卤物质的废气中除去 SO_x 和 NO_x 的方法，以解决前述的现有技术的问题。

本发明的另一目的是提供一个含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法，以有效地解决由于卤素组分的积累造成的压力降增加和废气入口一侧的栅板堵塞的问题。

本发明的再一目的是提供用于含有含卤物质的废气的脱硫与脱氮的移动床反应器，以解决由于卤组分的积累造成的压力降增加和废气出口侧的栅板单元的堵塞问题。

这些目的可以通过使用一气体处理设备对除了含有 SO_x 和 NO_x 外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法来达到。这气体处理设备包括：第一移动床和第二移动床，其中碳质吸附剂从上部向下部移动。先将废

气送入第一移动床和逆向通过碳质吸附剂，在此主要进行脱硫，然后将氨加到已通过第一移动床的废气，再送入第二移动床和逆向通过碳质吸附剂，在此主要进行脱氮。同时，将碳质吸附剂送入第二移动床，在此碳质吸附剂进行脱氮；然后碳质吸附剂送入第一移动床，在此碳质吸附剂进行硫氧化物的吸附和然后进行再生。其特征在于在第二移动床内设置一个与碳质吸附剂流向平行的可透气间壁(partition wall)，使吸附剂床分为在废气进口一侧的一床(A床)和废气出口一侧的另一床(B床)；在废气出口一侧的床内已向下移动的碳质吸附剂势必送入第一移动床，而在废气进口一侧的床内已向下移动和已吸收卤化铵的碳质吸附剂就从系统中排出和进行再生。

附图是为了更详细地例证本发明的原理和优点。

图1 是根据本发明用于脱硫和脱氮设备的一个实施方案的示意视图。

图2 是根据现有技术用于脱硫和脱氮设备的示意视图。

本发明人为了改进用于废气脱硫和脱氮的移动床反应器已进行诸多努力，因此，实现了本发明，它是涉及用于废气特别是除含有 SO_x 和 NO_x 还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮的移动床反应器。

本发明的方法将参考附图更详细地加以说明。图1 是本发明一个优选实施方案的示意视图和图2 是现有技术的脱硫和脱氮设备的示意视图。

在这些设备中，脱硫和脱氮设备1 是由主要进行脱硫的第一移动床2 和主要进行脱氮的第二移动床3 组成。废气经由废气入口4 先送入第一移动床2，与设备中从上部向下部移动的碳质吸附剂逆向接触，以吸附和除去大部分硫氧化物，和然后通过气体通道5 送入第二移动床3，在通道5 途中从氨气进口9 向废气中加进氨气。这含有氨的废气与第二移动床中的碳质吸附剂逆向接触，在此，由于碳质吸附剂和氨的作用，氮氧

化物被分解和除去和残余的硫氧化物也被吸附和除去，使无害化和然后从废气出口6 从系统中排出。

为适合于实施根据本发明的含有含卤物质的废气的脱硫与脱氮方法，例如，此设备包括第一移动床和第二移动床，其中碳质吸附剂从第二移动床移向第一移动床；在第一和第二移动床的两侧设置栅板单元，以控制碳质吸附剂向下移动；在第二移动床内与碳质吸附剂流向平行设置可透气间壁，将吸附剂床分成在废气进口一侧的一个床和在出口一侧的另一个床，在出口一侧的床内已向下移动的碳质吸附剂势必送入第一移动床和在废气进口一侧的床内已向下移动和已吸附卤化铵的碳质吸附剂则从系统中排出和进行再生；在第一和第二移动床的气体进口一侧的栅板单元内再设置次级栅板(Sub-louver)和在第二移动床内废气入口一侧的床内的底部设置吸附剂排出口。

在这样的脱硫和脱氮方法中，从碳质吸附剂的有效利用观点出发，碳质吸附剂移动量可以这样控制：硫氧化物的吸附量基本上达到饱和。因为较易被吸附的硫氧化物优先在碳质吸附剂上被吸附，因而在废气中含有的例如氯化氢、氟化氢等含卤物质就难于被吸附，因此通过第一移动床。当氨气以气体通道5 加入，与废气一起从第一移动床2 导入第二移动床3 时，含卤物质就与氨反应，以沉淀出卤化铵。这样形成的卤化铵就被第二移动床3 中的碳质吸附剂捕获和移动到第一移动床2，在此卤化铵与废气中的硫氧化物接触和分解，又再次生成卤化氢并混入气流中。这样废气中包含的卤组分就以路线：第一移动床2 → 气体通道5 → 第二移动床3 而循环并逐渐积累和浓集。当卤组分的浓度在废气中增加时，由于与氨反应生成的卤化铵的量也就增加，这些卤化铵易于吸附在第二移动床了内的气体入口处的栅板10、次级栅板11和入口一侧的碳质吸附剂上，从而导致压力降的增加和堵塞的发生。

本发明方法则针对解决如上所述的 SO_x 和 NO_x 除去系统防止卤组分

积聚的问题。如图1 所例示, 本发明特征在于在第二移动床3 内入口栅板10 内侧设置可透气间壁12, 将第二移动床3 内的碳质吸附剂床分成废气入口侧的一个床(A床) 和废气出口侧的另一个床(B床); 将仅吸附少量卤化铵和在B 床内向下流动的碳质吸附剂事实上送到第一移动床2; 而在A 床内载带大量卤化铵和在A 床内向下流动的碳质吸附剂则从吸附剂排出口13 排出系统之外; 并与从第一移动床2 的吸附剂排出口8 排出的吸附剂汇合, 并进行再生。间壁12 的结构并未具体限定, 但任何可透气结构均可使用, 例如各种形状的带有气孔的多孔或钻孔板、各种栅格板等等, 只要它们能将碳质吸附剂床分隔并有足够的透气性。间壁12 的大小、结构和安装位置可适宜地确定, 这取决于设备的大小和操作条件如气流速度、气体中有害组分的浓度等等。

在这类脱硫和脱氮设备中, 在靠近每个吸附床的气体入口处很快发生尘的积聚、硫氧化物的吸附和与氨的反应, 因此吸附剂的停留或尘与反应产物的积聚会导致压力降的增加, 在极端的情况下会造成栅板的阻塞。因此, 在主栅板内通常设置次级栅板, 以防止气体入口处栅板被碳质吸附剂在其上的积聚。当装设这种次级栅板时, 本发明的间壁的功能就可以赋予次级栅板, 使之以这样一种方式来控制次级栅板的位置和形状: 即使可以在主栅板和次级栅板之间向下流动的碳质吸附剂可以排出系统之外。

在气体入口处的栅板10 和间壁12 之间形成的A 床的下部提供吸附剂排出口13, 载带大量卤化铵的吸附剂从这里抽出此系统而不进入第一移动床2, 这样抽出的吸附剂送去进行再生处理, 与从第一移动床2 的吸附剂排出口8 排出的吸附剂一起再生。用这种方法, 在脱硫和脱氮设备中卤组分的积聚可以被防止, 这样就解决了由于积聚造成的压力降增加和在气体入口处栅板的堵塞问题。

在A 床和B 床中移动的碳质吸附剂的比例可以由如上所述的操作条

件等适宜地确定，但具体地它受以下诸因素控制：设备设计时确定的间壁位置、吸附剂供给量和受与A床下部吸附剂排出口相连接的旋转阀控制的抽出的吸附剂的量。一般说来，A床和B床中碳质吸附剂的比例范围是4:95至35:65(体积)。

碳质吸附剂在A床和B床中的流速主要决定于设备的操作条件，例如对于SO_x浓度的碳质吸附剂的量、卤素的量，和实际上A床的流速控制在这些操作条件决定的适宜范围内。一般说来，A床的流速要比B床的流速快0.1至5倍的范围内。

根据本发明，在除了含有SO_x和NO_x之外还含有含卤物质的废气的脱硫和脱氮方法中，包括使用气体处理设备，此设备由第一移动床和第二移动床组成，其中碳质吸附剂从上部向下部移动。首先废气送入第一移动床和逆向通过碳质吸附剂，在此主要进行脱硫，然后将氨加到通过第一移动床的废气中，再通入第二移动床和逆向通过碳质吸附剂，在此主要进行脱氮；同时将碳质吸附剂首先送入第二移动床，在此碳质吸附剂进行脱氮，然后碳质吸附剂送入第一移动床，在此碳质吸附剂进行硫氧化物的吸附和然后进行再生。在第二移动床中的碳质吸附剂移动床由间壁分隔开，吸附大量卤化铵和在废气入口一侧的碳质吸附剂不送入第一移动床而抽出系统之外，这样可防止废气中的卤素组分在脱硫和脱氮设备中再循环和积聚。因此废气的稳定处理得以完成，而不必担心由于卤素组分的积聚而造成的压力降增加或靠近废气入口的栅板的堵塞，而这是使用现有技术处理含有大量含卤物质的废气常遇到的问题。

给出以下实施例是为了详细地说明本发明，但并不受这些实施例的限制。

实施例

使用试验设备，如图1与图2所示，每个设备包括碳质吸附剂和气体通道结构，其中两个碳质吸附剂移动床串级连接。进行试验的废气是

来自燃煤, 包括875ppm的SO₂、440ppm的NO_x、30ppm的HCl 和余量为N₂, 以检验HCl 在通道5 中的积聚情况和压力降的增加。碳质吸收剂的
第二移动床由10% 的A 床和90% 的B 床组成, 在对比例中如现有技术一
样没有设置间壁12。

所得到的试验结果示于表1 。

表 1

	对比例				实施例			
通入气体后经过的时间(小时)	1	5	10	30	1	5	10	30
在气体通道5 中的HCl 浓度 (ppm)	20	25	28	62	20	20	20	20
从废气进口4 到出口6 的 压力降(mmAq)	40	44	47	70	40	40	41	40
SO _x 除去效率 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
NO _x 除去效率 (%)	83	82	81	82	83	83	83	83

图 1

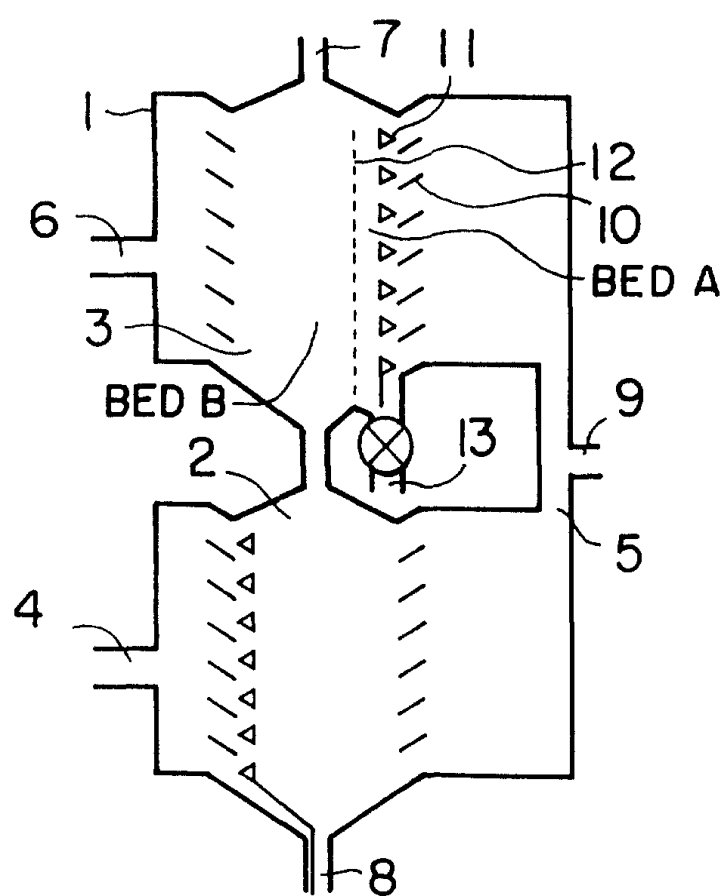


图 2

