

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410098140.3

[45] 授权公告日 2008年9月17日

[11] 授权公告号 CN 100418611C

[22] 申请日 2004.10.17

[21] 申请号 200410098140.3

[30] 优先权

[32] 2003.10.17 [33] US [31] 60/512,469

[32] 2004.9.24 [33] US [31] 10/948,928

[73] 专利权人 波克股份有限公司

地址 美国新泽西州

共同专利权人 坎能技术股份有限公司

[72] 发明人 N·J·苏查克 S·K·纳德卡尼

R·E·凯尔顿

J·M·小科尔提克

[56] 参考文献

US6117403A 2000.9.12

US5639434A 1997.6.17

US5985223A 1999.11.16

US20030143140A1 2003.7.31

审查员 王 辉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

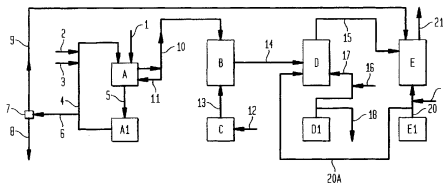
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称

从气流中去除污染物的改进方法

[57] 摘要

本发明提供一种从气流，例如来自工业过程的烟道气流中，去除污染物的方法和装置。该方法中在气流接触氧化器区域中的氧化剂之前应用一个预洗涤器接触该气流。然后氧化过的气体在一个第一级和第二级洗涤器或者仅一个单级洗涤器中进行处理。



- 1、 一种从气流中去除污染物的方法，包括以下步骤：
  - (a) 将所述气流供给预洗涤器，其中所述预洗涤器选择性地将硫氧化物转变为亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或亚硫酸；
  - (b) 将来自所述预洗涤器的所述气流和臭氧流供给氧化器区域；
  - (c) 将来自所述氧化器区域的所述气流供给第一级洗涤器；以及
  - (d) 将来自所述第一级洗涤器的所述气流供给第二级洗涤器。
- 2、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述污染物选自氮氧化物、硫氧化物、酸性气体和重金属。
- 3、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述气流是一种烟道气流。
- 4、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述气流被除雾。
- 5、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化器区域将所述氮氧化物和所述重金属氧化。
- 6、 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述第一级洗涤器中维持一种氧化的条件。
- 7、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第二级洗涤器将会去除所述气流中的残余臭氧。
- 8、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化器区域、所述第一级洗涤器和所述第二级洗涤器包含在一个容器中。
- 9、如权利要求 8 所述的方法，其中所述容器包含三层，所述三层中的每一层对应所述氧化器区域、所述第一级洗涤器和所述第二级洗涤器。
- 10、如权利要求 9 所述的方法，其中所述氧化器区域是底层，所述第二级洗涤器是顶层。
- 11、如权利要求 1 所述的方法，其中实施步骤 (a)、(b) 和 (c)。

## 从气流中去除污染物的改进方法

本申请要求于2003年10月17日提出的序号为60/512469的美国在先专利申请的优先权。

### 背景技术

本申请提供一种从废气中分离和去除氮氧化物、硫氧化物，重金属和其它污染物的改进方法。这些废气包括来自任何完全的或部分的燃烧源、热过程的废气，以及来自矿物燃料燃烧炉，加热炉，焚烧厂，精炼、石油和石化厂，无机、有机、精细和散装化学品厂的过程废气。

近来联邦和地方环境法要求严格降低排放到大气中的有害气体物质，其中主要的有害空气污染物为氮氧化物( $\text{NO}_x$ )。应这些法律的严格强制实施的要求，工业空气污染物已做了大量尝试来降低排放到空气中的这些来自工业或城市源气流中的有害物质的量。其中可降低气流中 $\text{NO}_x$ 浓度的成功尝试常常包括废气中的 $\text{NO}_x$ 与氨基还原剂的反应。

另一已知的从气流中去除 $\text{NO}_x$ 的方法包括使 $\text{NO}_x$ 与臭氧接触，从而将其氧化成例如 $\text{N}_2\text{O}_5$ 的高价氮氧化物，并通过水洗涤器去除气流中的这些高价氧化物。

在美国专利5206002，5316737，5985223和6197268中公开了基于臭氧的 $\text{NO}_x$ 氧化反应的详情，上述公开内容被并入此处作为参考。

另外，环境保护局已发出通知表明环境中汞含量已处于可能对健康产生不利影响的水平。烧煤的电站锅炉是最大的而且包括 $\text{NO}_x$ 和 $\text{SO}_x$ 释放源的人为有害汞排放源之一。本发明人发现了一种可从多种工业过程的排放气去除重金属以及 $\text{NO}_x$ 和 $\text{SO}_x$ 的方法。

### 发明简述

本发明提供一种包括前述的和下述的臭氧添加剂选择性吸附污染物的方法。该方法在降低操作和资金成本的情况下产生一种具有改进性能的高效多重污染物去除系统。

本发明适用于处理多种来源产生的废气或工业气体。本发明的但不限于此

的特殊性能在于从完全或部分燃烧源，热过程，过程废气和生产过程等产生的废气流中分离和去除 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、HCl、Hg 和其它污染物。这些但不限于此的过程包括矿物燃料燃烧炉，加热炉，焚烧厂，精炼、石油和石化厂，无机、有机、精细和散装化学品厂。此外，该装置也可用于抛光系统来从废气中去除 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、HCl、Hg 和其它污染物，因为用其它方法处理该废气不能实现本发明可达到的非常低的去除水平。

本发明的第一个优点在于提供一种从废气中去除 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、HCl、Hg 和其它污染物的方法和装置，它不仅满足现在的要求而且符合将来的环境标准，并且使用时不会引起任何二次氧化物排放。这种负载污染物的废气流可从完全或部分的燃烧源，热过程和过程废气等过程中产生，其中包括但不限于矿物燃料燃烧炉，加热炉，焚烧厂，精炼、石油和石化厂，无机、有机、精细和散装化学品厂。

本发明的第二个优点在于提供一种在操作和资本两方面的支出都有更经济的改进的可将未处理废气中的氮氧化物、硫氧化物、酸性气体、Hg 和其它污染物降低到一个非常低的去除水平的方法。

#### 附图简述

附图 1-3 对本发明进行了描述。所有构造用于从来源于任何类型的完全或部分燃烧源，热过程，过程废气等过程的废气中分离和去除氮氧化物，硫氧化物，重金属和其它污染物，所述过程包括但不限于矿物燃料燃烧炉，加热炉，焚烧厂，精炼、石油和石化厂，无机、有机、精细和散装化学品厂。这些附图如下：

附图 1 的系统流程图示出了用管线相互连接的一个预洗涤器，一个除雾部件，其后是一个用于氧化的分离容器和一个二阶洗涤部件。

附图 2 的系统流程图示出了用管线相互连接的一个预洗涤器，一个除雾部件，其后是一个用于氧化的分离容器和一个单阶洗涤部件。

附图 3 所示的系统流程图表示集成的除雾、氧化和二阶洗涤部件。

附图 4 的曲线表明预洗涤对二次排放的影响。

#### 本发明的详细描述

本发明涉及处理和去除废气流中的 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、HCl、Hg 和其它污染物。本发明尤其涉及将含 SO<sub>2</sub> 的废气中的 SO<sub>2</sub> 和其它污染物部分地经过预洗涤，使

废气变得有益于臭氧处理。用水流可控地进行  $\text{SO}_2$  吸收的这种预洗涤器被配置以使预洗涤废气中细滴的形成和夹带减少到最少。夹带在预洗涤废气中的细滴可通过多种手段被物理分离或除雾。经过除雾的预洗涤废气进入氧化器，在这里废气被引入与化学氧化剂例如臭氧接触和混合。

在预选摩尔比和预选氧化器的停留时间下，臭氧将  $\text{NO}_x$  转变为更高价的氮氧化物，高价氮氧化物更易起反应和溶解于多数类型的水溶液中。氧化器中的氧化条件也可引起废气中别的污染物包括但不限于元素 Hg 的氧化。被氧化的废气然后在主洗涤器中可以逆流、错流或并流形式被有选择性地洗涤。

对废气预洗涤具有众多的优点诸如：

1. 可产生为清除洗涤废气中残余的臭氧所需的亚硫酸盐和硫酸盐；
2. 可降低为实现更高的  $\text{NO}_x$  去除率所需的臭氧量；
3. 产生有助于汞和其它污染物的氧化和去除的便利条件；
4. 降低被处理废气中  $\text{NO}_2$  的排放。

本发明方法包括一些步骤：在  $40^\circ\text{F}$ - $850^\circ\text{F}$  温度范围内的含污染物的废气通过管线被引入预洗涤器或预洗涤部件。当前述温度超过约  $1100^\circ\text{F}$  时，通常需加入一个蒸发冷却器。

在预洗涤器或预洗涤部件中，废气以这样的方式被引入与水溶液接触，以致优选洗涤一些或大部分  $\text{SO}_2$ 、大多数高溶解性气体和其它污染物。 $\text{SO}_2$  的吸附导致在水相中形成亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和/或亚硫酸。由于  $\text{O}_2$  的吸附导致亚硫酸盐氧化成硫酸盐以及  $\text{O}_2$  的可溶性远小于  $\text{SO}_2$ ，因此预洗涤器的设计要使  $\text{O}_2$  的吸附减到最小。通过调节 pH 值、传递面和接触时间，可改进  $\text{SO}_2$  的传质选择性。预洗涤器中气相和液相的接触增加了预洗涤废气中的水汽含量。当废气比要接触的水流热的情况下，这种气体和液体之间的接触导致在吸附的同时发生骤冷。

骤冷增加了废气中的水汽分压。由废气预洗涤引起的所有这些影响提供了众多的优点，包括但不限于产生了为减少残余的臭氧所必须的亚硫酸盐溶液；增加进入氧化器的废气中的水含量以改进氧化条件；降低进入氧化器的废气中的  $\text{SO}_2$  和 HCl 含量以改进氧化条件，同时使其形成来自非外来物质的大多数氧化剂；降低了预洗涤气流中的  $\text{SO}_2$  含量；在氧化器中产生的有利的氧化条件促进了元素汞的氧化；为在洗涤器中实行废气和其它成分的选择性吸附提供了条

件；以及避免了 NO 在亚硫酸盐溶液中的吸附而形成有可能还原成 NO 的络合物。

预洗涤气体首先进行除雾以去除夹带在离开预洗涤器的气流中的水溶液细滴。该除雾通过流程的几何布置以使气流进入该除雾部件。细滴也可通过液体被引入预洗涤器时引起的废气的扭曲和旋转或者在预洗涤器下游引入公知的除雾器或水汽分离器来分离。

离开除雾部件的废气进入预选停留时间的氧化器中使其与注入该氧化器中的臭氧混合并与废气中的 NO<sub>x</sub> 发生反应。通过臭氧对 NO<sub>x</sub> 的瞬时和选择性的氧化产生易于溶解在多数水溶液中的高价氮氧化物。一些其它污染物诸如汞 (Hg) 也可在氧化器中氧化。消除或降低水溶液细滴的夹带对提高有关臭氧消耗及随后的吸附性能的效率是至关重要的。应引起注意的是为实现低的 NO<sub>x</sub> 排放，需要超过化学计量的氧化剂。本发明方法和装置对过量的氧化物诸如臭氧进行洗涤，使其在经济上是可行的。

离开氧化器的烟道气流，在第一级洗涤器，或其中用水流洗涤氧化型的 NO<sub>x</sub>、剩余的 SO<sub>2</sub>、氧化型的汞和其它污染物的第一级洗涤器中，进行处理。被氧化废气中的 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>x</sub> 与第一级洗涤器中的水流接触可产生含氧酸。这些含氧酸进一步发生氧化反应，这非常有益于进一步氧化汞和其它污染物。为维持气体、汞和其它污染物所必需的氧化和吸附性能，可添加预定量的试剂。该试剂可以是氨或碱金属或碱土金属的氧化物，碳酸盐，氧化物或氢氧化物。因此，在第一级洗涤器中可产生络合盐。

如前所述，为实现低的 NO<sub>x</sub> 排放量，需要超过化学计量的氧化剂。因此需要第二洗涤器或第二级洗涤器来洗涤过量的臭氧。此外，为有效地去除汞，该二级洗涤方法是必需的。基本上不含污染物和氧化剂的洗涤废气，在安全排放到大气中之前经输送通过一个除雾部件。

烟道气流可以是少至每分钟数百标准立方英尺的工业过程产生的废气或是高达每分钟百万立方英尺的用于大发电量的燃煤锅炉产生的废气。例如，如附图 1 所示，通过管线输送到预洗涤器的烟道气流 1，可以是来自多于一个燃煤锅炉的、总流量超过 1 千万 lbs/hr 的气流。在实际应用中该预洗涤器可以是一个独立安装在一个结构或管线部件上的，并经过改进以提供所详细描述的功能的容器。

根据对臭氧生产和可达到的效率的现况的了解，很显然与改变燃烧或采用氨的还原技术相比，基于臭氧的技术在经济上是不具吸引力的。生产每千克臭氧约需要 10-14KW 的能量。

已被证明的是，在洗涤器中臭氧可氧化  $\text{NO}_x$  并随后去除  $\text{NO}_x$  至较低的水平。已报道用这种装置处理过的气流中  $\text{NO}_x$  少于 2ppmv。由于该装置具有可将  $\text{NO}_x$  降低至非常低的水平和同时可氧化其它污染物中的有机物和无机物的能力，因此该过程适用于作为管道处理系统的末端而存在。该过程可与其它  $\text{NO}_x$  控制方法或技术结合起来应用，并可用于排气或烟道气流处理的上游。

为满足渐增的将废气中的污染物降至更低水平的需要，基于臭氧氧化的方法将提供一种有效的溶液。但是，为实现这些污染物的低水平，臭氧用量需超过化学计量的量，以便氧化反应和通过洗涤的去除可能在新的或改型的装置中进行。将处理过的气流中的过量臭氧排放到大气中是不可取的。因此 Skelley 等在美国专利 US5316737 中建议，在排放到大气中之前，在最后的洗涤步骤中使用就地形成的亚硫酸盐溶液或添加亚硫酸盐溶液。

本发明使用的预洗涤器是一种气体和液体在其中接触并导致气体中的成分选择性的转移到液相中的设备。预洗涤无意中会引起冷却，该冷却是否有益于  $\text{NO}_x$  的氧化（Skelley 等人）取决于冷却的程度，未处理废气的温度和废气的湿度等。预洗涤的主要目的在于选择性地洗涤部分或大多数的  $\text{SO}_2$  以有效地产生亚硫酸盐溶液，该亚硫酸盐溶液不仅可降低臭氧的消耗量而且可减少处理烟道气流中残余的臭氧浓度。选择性地洗涤也可阻止  $\text{NO}$  在亚硫酸盐中的吸附。吸附  $\text{NO}$  是不可取的，因为由吸附  $\text{NO}$  产生的溶液需要进一步处理使  $\text{NO}$  有可能从溶液中解吸出来。预洗涤也可增加气相中的水汽分压，以便在反应器中形成的高价氮氧化物可稳定化以形成更稳定的  $\text{NO}_x$  含氧酸，该含氧酸参与  $\text{Hg}$  的进一步氧化使其能够在洗涤器中稳定地去除。

此外，在主洗涤器的上游部分地去除  $\text{SO}_2$  有助于减轻所需的氧化化学的需要，以阻止元素汞的二次辐射。在污染控制工业使用的常规洗涤器和骤冷器不能满足本发明方法对所要求的预洗涤器的期望。在水溶液中  $\text{SO}_2$  的溶解性比  $\text{O}_2$  的大几个数量级。由于化学反应在包含强碱或碱性的碳酸盐、氢氧化物和氧化物的水相介质中  $\text{SO}_2$  的吸附被增强，在亚硫酸盐存在下  $\text{O}_2$  的吸附同样被增强。 $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  吸附的真实机理有些复杂。以溶解性来表征在吸附中的降低过于简化

了这种现象，但是，它是影响  $\text{SO}_2$  比  $\text{O}_2$  优先吸附的主要因素。

为了促使  $\text{SO}_2$  的选择性传递超过其它溶解性低的成分，可采用下列方法本身或者这些方法的结合来实现，而且这些方法之间没有特别的优先次序。例如，所述方法为气体接触圆锥表面的涡流液体、流动气体穿过大的水流滴形成的水幕；气体接触湿壁或接触器表面；气流接触喷雾器产生的大的液体；动态地控制气液接触面积；气液接触后有效的分离气相中的液滴；以及限制气液接触时间。

在这种类型的选择性预洗涤器中，可产生细滴的喷雾由于某种物理限制通常不是最佳的，即使细滴可提供更大的质量传递面积来降低易溶气体例如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  等的选择性。洗涤  $\text{SO}_2$  在液相中产生了亚硫酸。在碱性化合物诸如氨、碳酸盐、氢氧化物或碱土金属存在下，亚硫酸转变为亚硫酸盐或亚硫酸氢盐。较细的液滴也可形成雾，由于表面阻力可夹带在快速移动的气流中。这些夹带的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和亚硫酸滴对清除臭氧非常有利，但不希望进入氧化部件中。

此外，这些细滴由于每单元体积的水流呈现更大的表面积，需要延长处理时间来减少进入氧化部件的气体夹带物。这些夹带物能使废气中的氧气被吸附，从而将本发明极需的亚硫酸盐转变为不起消除残余臭氧作用的硫酸盐。

为将细雾的产生和氧气的吸附降至最少，不仅需要首先减少气体与液流、液流的雾或滴之间的气液接触面积，还需要减少该气液接触时间。

应注意的是离开该预洗涤器的废气将被水汽部分饱和或完全饱和。为了减少离开预洗涤器的气相中的液滴，该气流需要进行除雾。该除雾装置可包括诸如放置在废气通道上的以扭曲或旋转烟道气流的人字形或丝状金属网垫设备。其它除雾方法为让较高动量的液滴撞击延伸表面来使液滴合并，并在重力作用下落下。当废气中颗粒物的载量高时，内嵌设备的使用将受限。在这种情况下，也可通过简单地调节废气的移动来去除液滴，在该方法中由于废气速率的改变大多数的液滴落下。改变气流的方向或速度也可导致液滴的分离，或者有时上述二者的结合方法也被有利地使用。

速率的改变可通过改变下游容器的几何形状来实现，例如将气流沿切线引入圆柱形容器时，液滴在离心力作用下与圆柱形容器表面接触、合并并在重力作用下落下，同时气体沿螺旋形通道向上移动。被引入用于洗涤气体的预洗涤



器喷雾也可使离开气流产生必要的旋转。离开预洗涤器的气体通到横截面大的容器中，导致速率降低从而使得较大的液滴脱落。

现在转向附图，如附图 1 所示，废气 1 在预洗涤器 A 中通过与液流 4 接触被选择性地洗涤。预洗涤器 A 具有自己的通过向后泵送液流 5 来形成 4 的液体再循环回路。该液流 4 通过管线 2 补充碱性原料，通过管线 3 补充水以维持所期望的 pH 值和固体含量。再循环回路中的一些液体被取出并通过管线 9 供给洗涤器 E。依据该洗涤器处理固体的能力，在该洗涤器 E 供给装置的上游放置一个直通管线 6 的固体排除装置 7。该固体排除装置可以是一个过滤器、一个水力旋流器、一个沉降槽等。从过滤器 7 出来的液流可经过管线 8 供给一个滤过固体床。

管线 5 也供料给泵 A1，泵 A1 可通过管线 4 将液体输送回预洗涤器 A。管线 10 离开预洗涤器 A 并具有一个返回预洗涤器 A 的小的循环管线 11。管线 10 将液体引入氧化器 B。管线 14 连接氧化器 B 和第一级洗涤器 D。泵 D1 通过管线 17 供给该第一级洗涤器 D。

管线 15 离开第一级洗涤器 D 到第二级洗涤器 E，该第二级洗涤器 E 由泵 E1 通过管线 20 来供料。管线 21 离开第二级洗涤器 E 并将气体排放到大气中。

应强调的是在一些应用中，独立的预洗涤再循环回路可以是不必要的。代替再循环回路的是，经过管线 4 的一部分液流可供给预洗涤器 A，而经过管线 5 的相应液体则被返回到洗涤器 E 的贮槽中。

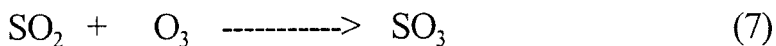
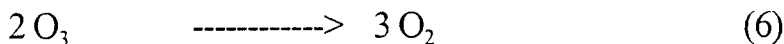
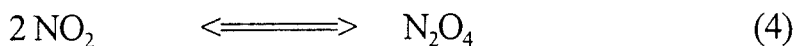
臭氧发生器 C 接受气体原料流 12，该气体原料流 12 是干燥的空气、氧气或空气和氧气的混合气。在大规模应用中，通常发现使用氧气更经济有效。氧气通常以液体形式来供给，或者使用低温的或非低温的空气分离单元就地产生。全世界的工业气体厂已设法满足和适应精炼厂、化工厂、玻璃厂、钢铁厂和许多其它加工工业对氧气的需要。

已商业化应用的臭氧发生器包括单程的壳管式热交换器，其中冷却水在管际空间，而氧气流过由不锈钢制成的管子。每个管子充当一个被绝缘体和压缩空气或氧气流过的同心体积分开的且在中心包含一个高压电极的接地电极。该高压电流引起电晕放电，激发氧分子并导致臭氧的形成。

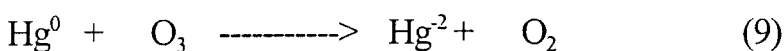
供料给臭氧发生器 C 的气流 12，根据电极的功率形成浓度范围为 2-18% 或更高的臭氧。含臭氧气流 13 在氧化器 B 中与经过预洗涤和除雾的气体混合。臭

氧在烟道气流中的分布非常重要以确保完全混合。如果臭氧分布不适当, NO<sub>x</sub> 的去除率降低并随之在洗涤过程产生多个可导致不符合本发明目的的问题。随着计算机和算法的进展, 基于计算流体动力学的软件工具可建立更有把握的臭氧分布图。

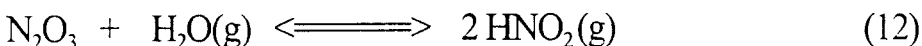
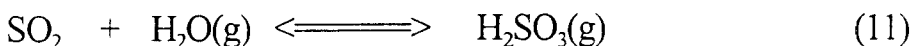
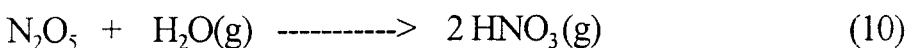
通过一个可确保 O<sub>3</sub> 充分分布并在较短的周期内与废气混合的臭氧注入栅极, 将臭氧引入烟道气流中。如上所述, 臭氧在氧化器本身的上游被混合。实质上, 氧化反应在臭氧与废气混合后开始。该氧化部件或氧化室也可以完整的三工序示意图来表示氧化器 B。在该室 B 中, NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、CO 和其它污染物在臭氧存在下被氧化。在室 B 中将 NO 转变为 NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以及氧化其它污染物的总反应组如下:



其它污染物诸如元素汞也在氧化器中氧化。

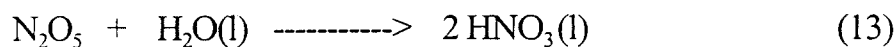


因为废气经过预洗涤, 水汽水平或湿度可能较高。除氧化反应形成 NO<sub>x</sub> 的含氧酸外, 在气相中也将形成 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>x</sub> 的含氧酸:

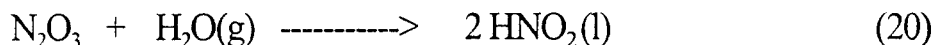


也发现在气相中的硝酸存在下, 元素汞的氧化反应约增强。但 SO<sub>2</sub> 的存在则抑制汞的氧化反应。因此, 在预洗涤器中去除部分或大量的 SO<sub>2</sub> 是有利的。在较高的含水量存在下, 臭氧也形成一些已知的可氧化汞和其它污染物的羟基 (OH<sup>-</sup>)。汞氧化的明显高的氧化速率是臭氧、水汽和氮的含氧酸累积作用的结果。反应式 1-12 代表了氧化器中的简化的均相化学反应。

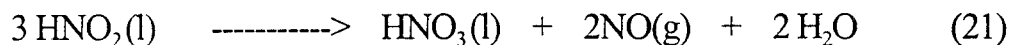
氧化器中以液滴形式存在的水形成异相。NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> 和其它污染物将开始吸附在液滴中。NO<sub>x</sub> 形成亚硝酸和硝酸而 SO<sub>x</sub> 的吸附产生亚硫酸。



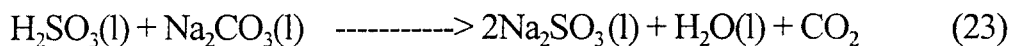
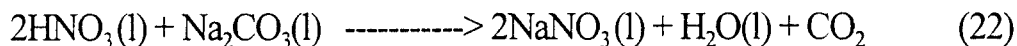
如下的许多其它反应也有助于很少量的 NO<sub>x</sub> 的去除。



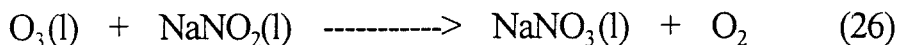
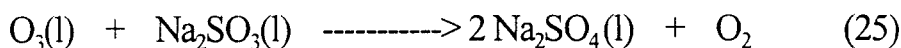
由于在水相中的不稳定性，少许亚硝酸发生分解。



在碱、碱土金属或碱性化合物存在下，在那些液滴中分别形成硝酸盐和亚硫酸盐。



在水相中氧气和臭氧的溶解性都非常小。由于液相中的化学反应，氧气和臭氧从气相到液相的传质增大。特别是已经存在的和在氧化器中形成的亚硫酸和硫酸使得臭氧在这些液滴中的吸附急剧增强。这大大增加了臭氧的消耗，这是非常不期望的。



臭氧氧化 NO<sub>x</sub> 的主要反应是反应式 (1) 描述的将 NO 氧化成的 NO<sub>2</sub> 反应和反应式 (2) 描述的将 NO<sub>2</sub> 进一步氧化成 NO<sub>3</sub> 的反应。由于该在先的反应比后面的反应快，臭氧的缺乏将剩下部分 NO<sub>2</sub> 未氧化。这可通过增加超过化学计量的臭氧来稍微补偿。在氧化器中以亚硫酸形式去除的 SO<sub>x</sub> 若被液滴吸附，则无法用于在洗涤器 E 中清除未反应的氧化剂。为此，大大降低氧化废气中的液滴是有利的。

离开氧化器的氧化气流然后被引入洗涤器 D 中与水相的液流接触。该洗涤可以是单级的或多级的。在一个两级工艺中，在第一级 4 中的洗涤介质的化学性质是氧化性的而第二级是富含亚硫酸的。该洗涤器可以是填充塔、喷雾塔、板式塔、盘式塔、错流的、逆流的或并流的。相信每一级吸附可包括大于 1 的传质理论板数。NO<sub>x</sub> 的高度氧化形式诸如 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NO<sub>3</sub> 以及逃出预洗涤器 A 的其它极易溶解的气体诸如 HCl、HF 一与液体接触就被洗涤，因此最早与气体接触的第一级的一部分是酸性和氧化性最大的区域或平面。在预洗涤器中已经去除了一些或部分 SO<sub>x</sub>，此外，SO<sub>2</sub> 的溶解性远小于 NO<sub>x</sub> 的氧化形式。

因此，由于预洗涤器和改进的氧化方法，可产生对提高汞的俘获和稳定至关重要的高度氧化的酸性区域。在洗涤步骤中，气相中的一些氧化反应继续而污染物的溶解发生在液相中。一旦所期望量的 NO<sub>x</sub> 被吸附，溶解性差的 SO<sub>2</sub> 的吸附开始进行。所有这些气体的溶解性质在反应式 (13) - (24) 描述。剩余的 SO<sub>2</sub> 吸附产生亚硫酸盐。在出版物 (Jethani 等人) 和专利文献中均详细报道了用亚硫酸盐溶液洗涤可去除 NO<sub>x</sub> 的低价氧化物。亚硫酸盐对去除 NO<sub>2</sub> 尤其有效。在该步骤中 NO<sub>x</sub> 的低价氧化物主要包括 NO 和 NO<sub>2</sub>。NO 是无色的，而 NO<sub>2</sub> 是暗褐色的且有助于被处理气流的不透明度。因此，后面区域中 SO<sub>2</sub> 的吸附不同可产生如下的优点：它有助于清除残余的臭氧；它可进一步降低离开该洗涤步骤的气流中的 NO<sub>x</sub> 水平以及它降低了被处理气流的不透明度。

如附图 1 所示，该洗涤部件包含两级。来自预洗涤器 A 的富亚硫酸盐流被供给洗涤系统的第二级洗涤器 E。在一特殊的实例中，管线 9 可供料给第二级洗涤器 E 的贮槽。从第二级排放的液流 20A 被输送到洗涤部件的第一级。如上所述的为了维持还原的化学性质和增强对 SO<sub>2</sub> 的捕获，应持续检测 pH 值并通过碱供给 19 进行调节。在第一级洗涤器 D 中，NO<sub>x</sub> 的高价氧化物、一些臭氧以及高溶解性的气体可被洗掉。碱供给管线 16 提供 pH 值的调节以维持该洗涤步骤所期望的化学性质。该阶段的排放物通过管线 18 被输送到一个污水处理装置。不同于常规洗涤器的是由于排放物来自多个氧化步骤，该污流的 COD (化学需氧量) 较低，可将氧化处理的对功率的强烈需求降至最少。附图 1 和附图 3 所示的构造是二级洗涤系统的优选装配。

转向附图 2 中，原料废气 31 被供给预洗涤器 F。从预洗涤器穿过管线 35 到泵 F1 的循环在经过管线 34 循环返回该预洗涤器。分别通过管线 33 和 32 来

补充水和碱性供料。液流通过管线 37 离开该预洗涤器同时也可通过一个再循环管线 38 返回到该预洗涤器 F 中。管线 37 进入氧化器 G 中，G 被供给来自臭氧发生器 H 的臭氧，而 H 通过管线 39 被供给氧气，并通过管线 40 输送氧气和臭氧的混合物给氧化器 G。管线 41 通向湿式洗涤器 I，该湿式洗涤器 I 经由泵 II 通过管线 43 供料。碱料穿过管线 44 到管线 43 的液料中，而且洗涤气通过管线 42 释放到大气中。该湿式洗涤器 I 也可通过管线 36 被供给管线 34 中的液料。

在附图 3 中，废气通过管线 51 输送到预洗涤器 J 中。碱和补充水分别通过管线 54 和 55 输送到向预洗涤器 J 供料的管线 53 中。洗涤液流经管线 52 到泵 J1 中，也可经过管线 53 循环返回到洗涤器 J 中或经过管线 59 输送到第二级洗涤器 K3 中。管线 56 离开泵 J1 通过管线 56 到一个过滤装置 57 中，该过滤装置 57 具有一个过滤过的固体排放管线 58 以及离开它的供料管线 59。管线 55 输送补充水到氧化器 K1，K1 接受流经管线 71 的来自臭氧发生器 L 的氧气和臭氧混合物，而 L 接受流经管线 60 的氧气原料。管线 62 连接氧化器 K1 和第一级洗涤器 K2。洗涤器 K2 与第二级洗涤器 K3 也是向相邻的，K3 通过管线 71 将洗涤气释放到大气中。泵 K4 通过管线 63 供料给第一级洗涤器 K2，管线 63 通过管线 68 供给碱料并通过管线 69 排放到一个污水处理装置中。一些洗涤过的溶液通过连接到再循环罐 M 的管线 64 离开第二级洗涤器 K3。管线 65 离开再循环罐到泵 M1，泵 M1 通过 66 将液体泵送返回第二级洗涤器 K3。碱液也可通过管线 67 输入该液体中。管线 66 中的该液体料液也可替代地通过管线 70 被输送回氧化器 K1 中作进一步处理。

在另一实施方式中，在预洗涤以及洗涤部件中使用石灰和石灰石基试剂而不是钠基试剂。当使用石灰石基试剂时，来自洗涤器 D 的再循环溶液被空气氧化。例如钠基或钾基试剂的碱液洗涤在工业和石化应用中更流行。在另一个实施方式中，碱和碱土金属盐结合使用，其中碱被再循环，而硫和氮的氧化酸的碱土金属盐与补充的碱土金属的碳酸盐/氢氧化物分离。在一个实例中，含 24.2ppm 的 NO<sub>x</sub>（几乎全是 NO）的 2420scfm 的烟道气流在氧化器中用臭氧进行处理。离开氧化器的气体用碳酸钠溶液洗涤。在洗涤部件 D 中没有亚硫酸盐存在，进入洗涤部件 E 的烟道气流中包含 9.8ppm 的残余臭氧和 7.5ppm 的 NO<sub>2</sub>。在部件 E 的再循环液体中存在的亚硫酸钠可清除几乎所有残余的臭氧至少于 0.38ppm，并将排放到大气中的 NO<sub>2</sub> 排放物降低至少于 2ppm。如附图 4 所示，

随着预洗涤器的效率增大，NO<sub>x</sub> 的去除率也增大，而排放到大气中的残余臭氧显著降低。

虽然在此已以特定的实施例对本发明进行了描述，很显然本发明的众多其它形式和变形对本领域技术人员来说将是显而易见的。本发明的附加权利要求通常应被理解为包括符合本发明精神和范围的所有这些显而易见的形式和变形。

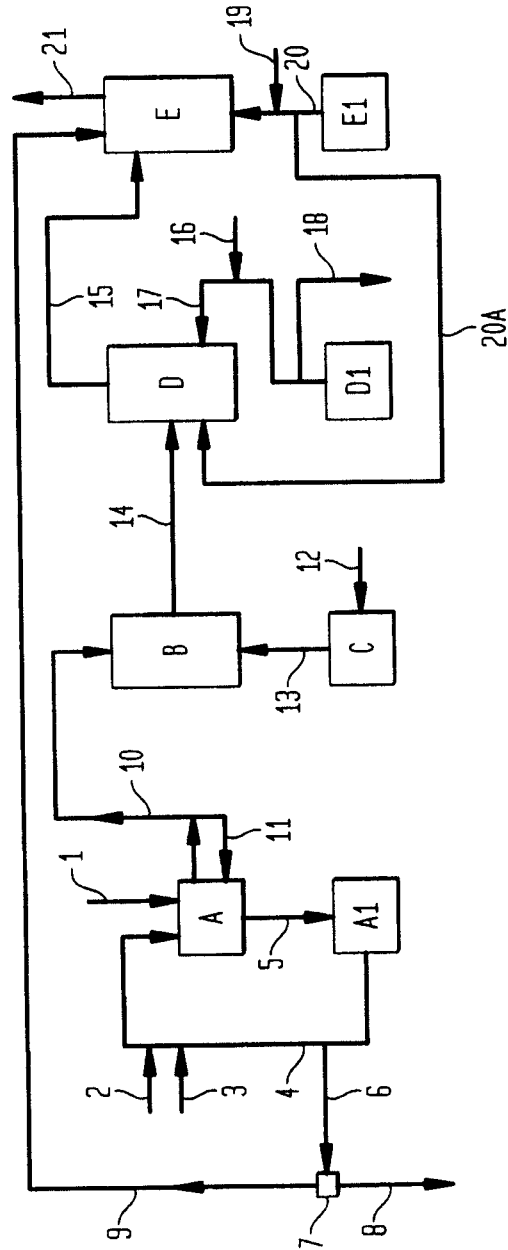


图 1

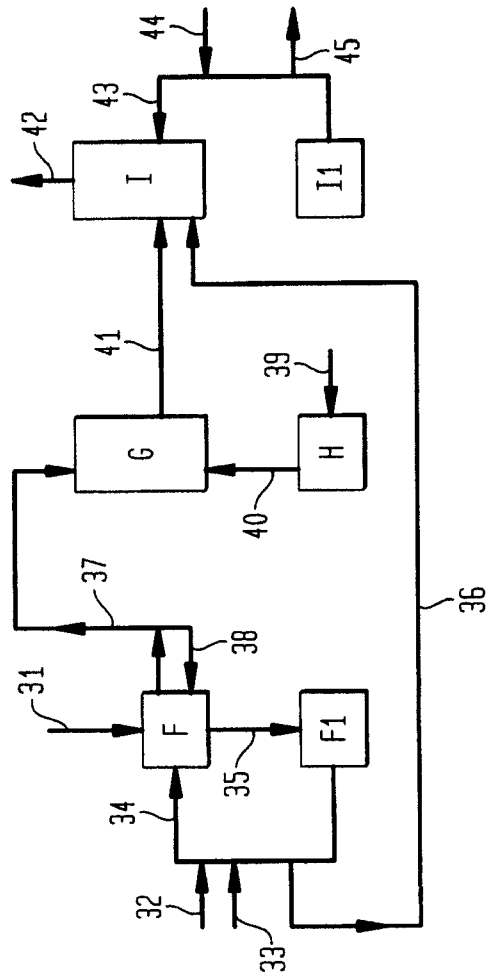


图 2



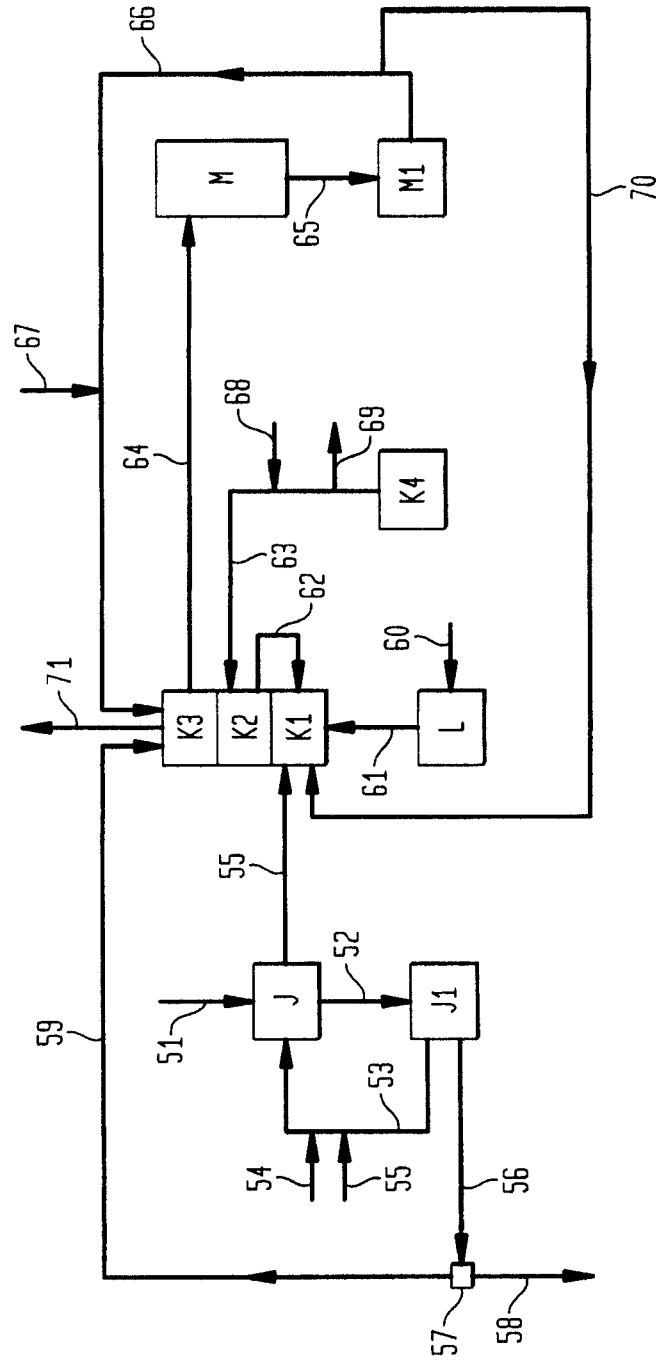


图 3

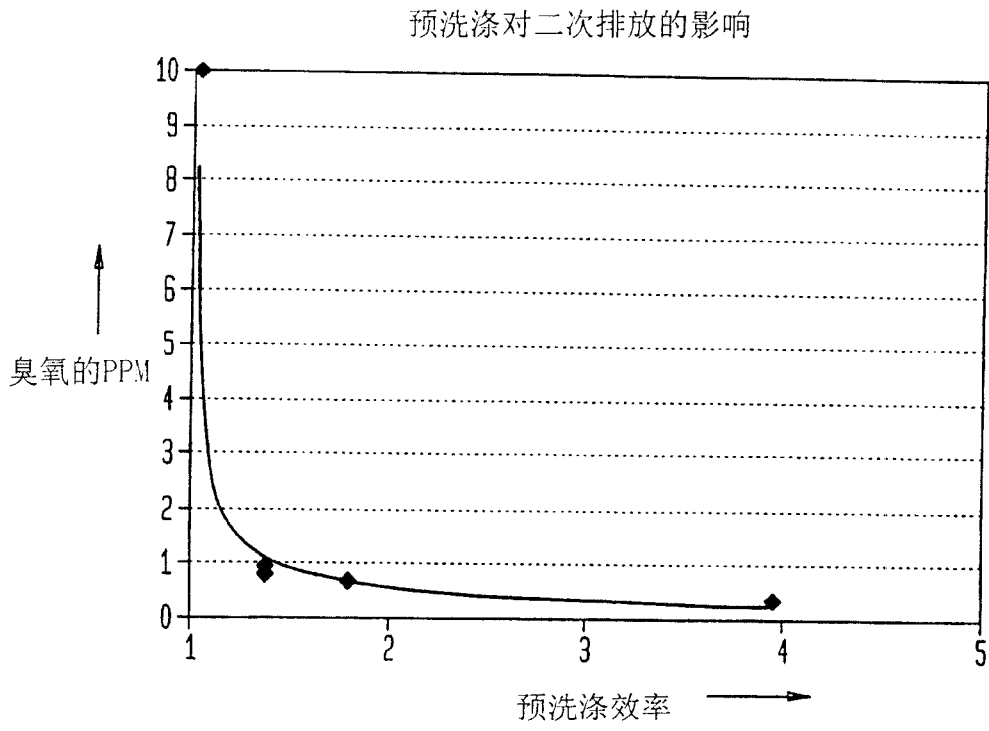


图 4