



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101279185 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200710307240.6

(22) 申请日 2007.12.29

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

(72) 发明人 陈银飞 刘华彦 袁从慧 卢晗锋  
李玉芳

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公  
司 33201

代理人 黄美娟 冷红梅

(51) Int. Cl.

B01D 53/56 (2006.01)

审查员 张雨

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

气相氧化-液相还原吸收脱除废气中氮氧化物的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种气相氧化-液相还原吸收脱除 NO<sub>x</sub> 的方法,它是利用废气中的 O<sub>2</sub> 作氧化剂,将低氧化度的 NO<sub>x</sub> 废气经非催化氧化或改性活性炭材料催化氧化后,与碱性还原溶液进行充分反应以脱除 NO<sub>x</sub>。废气中的 NO<sub>x</sub> 经多级氧化、还原吸收后完全可达到排放标准。本发明具有以下优点: 能实现低氧化度 NO<sub>x</sub> 废气的达标排放; 工艺简单; 成本低; 脱除效率高。

1. 一种气相氧化-液相还原吸收脱除废气中氮氧化物的方法,所述氮氧化物为 NO 和 NO<sub>2</sub> 的混合物,所述方法如下:将含氮氧化物的废气经非催化氧化或催化氧化,使 NO 进行气相氧化转化为 NO<sub>2</sub> 后,再经还原性吸收液的液相还原吸收,脱除废气中的氮氧化物;所述还原性吸收液为还原剂和碱的混合水溶液,所述还原剂为下列之一:①尿素、②硫化钠、③亚硫酸钠、④硫代硫酸钠、⑤亚硫酸铵;所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾;所述混合水溶液中,还原剂的质量含量为 0.02 ~ 20%、碱的质量含量为 0.01 ~ 20%;所述非催化氧化步骤如下:常温下,将含氮氧化物的废气通入氧化塔中,利用废气中的氧气将 NO 氧化;所述催化氧化步骤如下:以固定床氧化反应器装填改性的活性炭或者活性炭纤维作为催化剂,用水蒸气将废气加热至 20 ~ 100℃,使废气中的氧气与 NO 反应;所述改性的活性炭由如下方法制备得到:将活性炭用 0.5 ~ 2.0M 的碱溶液浸泡 18 ~ 24h,用去离子水洗至中性,干燥后氮气或氢气保护下 400 ~ 1000℃焙烧 1h,得到改性的活性炭。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述液相还原吸收在鼓泡塔中进行,废气由塔底进入、通过鼓泡与还原性吸收液反应后、由塔顶排出。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述液相还原吸收在填料塔中进行,废气由塔底进入、与还原性吸收液逆向接触反应后、由塔顶排出。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述气相氧化与液相还原吸收交替进行。

## 气相氧化-液相还原吸收脱除废气中氮氧化物的方法

### (一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种气相氧化-液相还原吸收脱除废气中氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的方法。

### (二) 背景技术

[0002] 精细化工过程如制药厂等生产过程中存在硝化、亚硝化反应,排出废气中 $\text{NO}_x$ 含量较高,形成“黄龙”现象,是目前造成大气污染的重要污染物之一。 $\text{NO}_x$ 在大气中不但形成光化学烟雾,形成酸雨、酸雾,也与臭氧层的破坏密切相关,而且严重危害人类的身体健康,因此 $\text{NO}_x$ 的处理不仅是环境领域的重要课题,也是实现我国经济可持续发展的必然要求。氮氧化物的脱除方法主要分为干法和湿法两类:干法中SCR法在欧、美被广泛应用,但其要求烟气温度一般在 $300^\circ\text{C}$ 以上,适合燃煤烟气的处理;而湿法比较适合工业生产废气的处理,对氧化度( $\text{NO}_2/(\text{NO}_2+\text{NO})$ 浓度比值)高的 $\text{NO}_x$ 废气处理效果较好。

[0003] 工业生产中 $\text{NO}_x$ 废气几乎在常温常压下排放,一般含水汽、氧气等,其中氧气含量较高,有时与空气相同,不适合应用SCR法处理。同时, $\text{NO}_x$ 中的主要成分为 $\text{NO}$ ,氧化度很低, $\sim 10\sim 20\%$ ,由于 $\text{NO}$ 在水、碱液等吸收液中的低溶解度,使常规的湿法吸收液对此类 $\text{NO}_x$ 脱除率非常低,难以达到排放要求。目前,液体吸收研究表明还原吸收法的脱硝效果较好,当废气氧化度大于 $50\%$ 时,可获得 $90\%$ 以上的脱硝效率[杨颀氮氧化物减排技术与烟气脱硝工程 2007 冶金工业出版社],因此利用氧化剂将废气中 $\text{NO}$ 氧化为 $\text{NO}_2$ ,提高废气氧化度是脱除此类 $\text{NO}_x$ 的有效途径之一。

[0004] 专利 200610012414.1、200610051721.0、200710052129.7、200610012525.2、200610051737.1、200510062185.X、200710067082.1、200710061515.2等利用含氯强氧化剂(亚氯酸钠、次氯酸钠等)、双氧水、臭氧氧化及光催化氧化方式对废气中的 $\text{NO}$ 进行氧化,这些氧化方式的单独或结合使用较大提高了 $\text{NO}_x$ 脱除率,但由于使用了额外的氧化剂,投资、操作成本加大,在中、小企业应用难度加大,且当 $\text{NO}_x$ 废气处理量较大时光催化氧化应用存在一定问题;专利 01105698.3、02110646.0以空气中的氧气为氧化剂,乙二醇合钴溶液液相氧化 $\text{NO}$ ,可实现 $\text{NO}_x$ 的达标排放,但乙二醇合钴的使用将增加废气处理成本,而且工业装置中在工程控制方面可能还存在一些问题;专利 200510062296.0、200510062297.5通过向 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ 溶液中加入有效添加剂实现对 $\text{NO}_x$ 的络合吸收,在反应时间为 $20\sim 30\text{s}$ 时,可使 $\text{NO}_x$ 脱除率达 $65\sim 95\%$ ,但吸收液的成本投入加大,且吸收后废液成分复杂,较难处理。

[0005] Young Sun Mok[Absorption-reduction technique assisted by ozoneinjection and sodium sulfidefor  $\text{NO}_x$  removal from exhaust gas, ChemicalEngineering Journal,2006]将 $300\text{ppm}$   $\text{NO}$ 经臭氧氧化、 $\text{Na}_2\text{S}$ 的碱溶液吸收后,脱除率可达 $95\%$ 以上;CN101036851A将含 $\text{NO}_x$ 的废气经臭氧氧化、聚乙二醇吸收后,几乎达到了 $100\%$ 的脱除率。但臭氧发生装置投资大、成本较高,在中、小企业应用难度较大。Isao Mochida等[Oxidation of  $\text{NO}$ into  $\text{NO}_2$  over Active Carbon Fibers,Energy&Fuels 1994,8:1341-1344]利用改性的活性炭纤维(ACF)在室温下进行了 $\text{NO}$ ( $400\text{ppm}$ )的氧化实验。 $25^\circ\text{C}$ 干燥条件下转化率为 $73\%$ ,但废气中水汽的存在严重抑制了 $\text{NO}$ 的转化,饱和水汽

下转化率仅为 21%，可见工业废气中高含量水汽的存在严重阻碍了 ACF 催化氧化 NO 的应用。

[0006] 因此，如何低成本并高效地脱除废气中的氮氧化物，现有技术仍有改进的空间。

### (三) 发明内容

[0007] 本发明目的是提供一种气相氧化-液相还原吸收脱除工业排放的含饱和水汽的低氧化度 NO<sub>x</sub> 废气中氮氧化物的方法，在低成本的情况下保证了含 NO<sub>x</sub> 废气的合理排放。

[0008] 本发明采用的技术方案是：

[0009] 一种气相氧化-液相还原吸收脱除废气中氮氧化物的方法，所述氮氧化物为 NO 和 NO<sub>2</sub> 的混合物，所述方法如下：将含氮氧化物的废气经非催化氧化或催化氧化，使 NO 进行气相氧化转化为 NO<sub>2</sub> 后，再经还原性吸收液的液相还原吸收，脱除废气中的氮氧化合物；所述含氮氧化物的废气氧化度低于 50%；所述废气中可以含有或不含水蒸汽；所述非催化氧化或催化氧化过程使用废气中本身所含的氧气为氧化剂；所述还原性吸收液为还原剂和碱的混合水溶液，所述还原剂为下列之一：①尿素、②硫化钠、③亚硫酸钠、④硫代硫酸钠、⑤亚硫酸铵；所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾；所述混合水溶液中，还原剂的质量含量为 0.02 ~ 20%、碱的质量含量为 0.01 ~ 20%。

[0010] 所述非催化氧化步骤如下：常温下，将含氮氧化物的废气通入氧化塔中，利用废气中的氧气将 NO 氧化。

[0011] 所述催化氧化步骤如下：以固定床氧化反应器装填改性的活性炭或者活性炭纤维作为催化剂，用水蒸气将废气加热至 20 ~ 100℃，使废气中的氧气与 NO 反应；所述改性的活性炭由如下方法制备得到：将活性炭用 0.5 ~ 2.0M 的碱溶液浸泡 18 ~ 24h，用去离子水洗至中性，干燥后氮气或氢气保护下 400 ~ 1000℃ 焙烧 1h（最好为 600 ~ 800℃），升温速率 10K/min，得到改性的活性炭。

[0012] 所述液相还原吸收在鼓泡塔中进行，废气由塔底进入、通过鼓泡与还原性吸收液反应后、由塔顶排出。

[0013] 或者，所述液相还原吸收在填料塔中进行，废气由塔底进入、与还原性吸收液逆向接触反应后、由塔顶排出。填料塔中所用填料通常是指颗粒型填料或规整填料，颗粒型填料主要是指鲍尔环、拉西环、弧鞍、矩鞍填料，材质可以是塑料或陶瓷；规整填料主要是指丝网波纹填料或栅格填料，丝网波纹填料材质可以是塑料或碳纤维，栅格填料可以是塑料或木头。

[0014] 所述气相氧化与液相还原吸收可交替进行。为实现 NO<sub>x</sub> 的达标排放，气相氧化与液相还原吸收可交替进行多级反应，反应级数由实际情况决定，一般采用 1 ~ 4 级。同等条件下也可先将 NO<sub>x</sub> 经 1 级氧化后再吸收，但此时氧化塔体积较大，催化剂用量大，一般不采用。对于通常的工业废气，一般 2 ~ 3 级处理即可达到 NO<sub>x</sub> 的排放要求。

[0015] 本发明通过采用低成本的氧化剂在常温常压下将含饱和水汽的低氧化度 NO<sub>x</sub> 进行气相氧化后，废气中 NO<sub>x</sub> 的氧化度可达 50% 以上，经液相还原吸收，可实现 NO<sub>x</sub> 的达标排放，且工艺简单，操作方便。

[0016] 本发明的特点是：

[0017] (1) 采用氧化技术把难处理的 NO 氧化为易处理的 NO<sub>2</sub>，采用还原性碱液处理 NO<sub>x</sub>，

保证废气达标排放；

[0018] (2) 充分利用了废气中的氧气, 无需另外使用氧化剂, 降低了废气治理成本；

[0019] (3) 使用改性活性炭材料为催化剂, 有效避免了废气中的水蒸汽可能造成的催化剂失活, 提高了氧化效果；

[0020] (4) 碱液和还原剂协同作用, 加快了 NO<sub>x</sub> 吸收速率, 减小设备尺寸, 降低设备投资；

[0021] (5) 还原剂将 NO<sub>x</sub> 还原为无害的氮气, 减少了碱的用量, 一方面降低了吸收废液的处理成本, 另一方面降低了吸收液中形成的盐的浓度, 有效防止填料吸收塔可能因盐析出而导致的吸收塔堵塞；

[0022] (6) 在常温常压下进行废气处理, 降低能耗；

[0023] (7) 可在吸收废液去废水处理前设置盐回收系统, 以回收有用的硝酸钠和亚硝酸钠等盐类, 降低废气治理成本, 也降低了废液治理费用。

[0024] 本发明的有益效果主要体现在: 在低成本条件下即可实现低氧化度 NO<sub>x</sub> 废气的达标排放, 且工艺简单; 充分利用废气中的氧气, 无需额外添加氧化剂, 将难于处理的 NO 转化为易于处理的 NO<sub>2</sub>, 效率高。

#### (四) 附图说明

[0025] 图 1 为本发明实施例 1 的方法的流程图; 其中 1 为含 NO<sub>x</sub> 废气, 2 为取样口, 3 为氧化塔, 4 为吸收塔, 5 为还原吸收液, 6 为尾气排放口, 7 为废液排放口。

[0026] 图 2 为本发明实施例 4 的方法的流程图; 其中 1 为含 NO<sub>x</sub> 废气, 2 为取样口, 8 为催化剂床层, 9 为氧化反应器, 4 为吸收塔, 5 为还原吸收液, 6 为尾气排放口, 7 为废液排放口。

[0027] 图 3 为本发明实施例 10 的方法的流程图; 其中 1 为含 NO<sub>x</sub> 废气, 2 为取样口, 3 为氧化塔, 10 为填料塔, 11 为储液槽, 12 为新鲜还原性吸收液入口, 6 为尾气排放口, 7 为废液排放口。

#### (五) 具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述, 但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0029] 实施例 1:

[0030] NO<sub>x</sub> 废气通入氧化塔 3 经 O<sub>2</sub> 氧化后, 由吸收塔 4 底部进入吸收塔通过鼓泡与吸收液 5 进行还原吸收反应, 反应后气体由塔顶排出, 废气经过三级氧化-还原吸收处理, 尾气经尾气排放口 6 排空。氧化塔 3 直径 40mm, 高 300mm, 总氧化体积 2.0L, 鼓泡吸收塔 4 直径 40mm, 高 600mm。废气含 1907ppmvNO<sub>x</sub>, 常温下饱和水汽及 20% 左右的 O<sub>2</sub>, 还原吸收液 5 加入量为 200ml, 其成分为 4% (W/W) NaOH 和 8% (W/W) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。气体流量: 0.08m<sup>3</sup>/h, 常温常压下反应, 进、出口 NO<sub>x</sub> 浓度由烟气分析仪 (testo350-XL) 在取样口 2 检测分析。

[0031] 实施例 2:

[0032] 反应器及操作条件同实施例 1, 废气中含 NO<sub>x</sub>1330ppmv, 常温下饱和水汽及 20% 左右的 O<sub>2</sub>, 还原吸收液 5 加入量为 200ml, 其成分为 4% (W/W) NaOH 和 8% (W/W) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 气体流量: 0.08m<sup>3</sup>/h, 常温常压下反应, 进、出口 NO<sub>x</sub> 浓度由烟气分析仪 (testo 350-XL) 检测分析。

**[0033] 实施例 3 :**

[0034] 废气在氧化塔 3 经  $O_2$  氧化后进吸收塔 4 反应, 经过一级氧化、还原吸收处理, 吸收后尾气经检测、处理后排空。氧化塔 3 直径为 80mm, 高为 600mm (氧化体积 3.0L), 鼓泡吸收塔 4 直径 40mm, 高 600mm。废气中含 1785ppmv $NO_x$ , 常温下饱和水汽及 20% 左右的  $O_2$ , 还原吸收液 5 加入量为 300ml, 含 1% (W/W) NaOH 和 8% (W/W)  $CO(NH_2)_2$ , 气体流量: 0.08m<sup>3</sup>/h, 常温常压下反应, 进、出口  $NO_x$  浓度由烟气分析仪 (testo350-XL) 在取样口 2 检测分析。

**[0035] 实施例 4 :**

[0036] 固定床氧化反应器 9 装填改性活性炭, 经水蒸气加热到合适温度的废气 1, 通过固定床氧化反应器 9 与废气中的  $O_2$  发生氧化反应, 反应后气体经吸收塔 4 被还原吸收, 废气经二级催化、氧化后由尾气排放口 6 排空。氧化反应器 9 内径  $\Phi 9.0$ mm, 高 140mm, 鼓泡吸收塔 4 直径 40mm, 高 600mm。改性活性炭制备方法: 商用活性炭经研磨筛分为 20 ~ 30 目, 经 1M 的 KOH 溶液浸泡 24h 后, 用去离子水洗至中性, 在烘箱中干燥后于  $H_2$  保护下在电阻炉中 800℃ 焙烧 1h, 升温速率 10K/min。

[0037] 废气主要成分为: 845ppmv $NO_x$ , 20℃ 下饱和水蒸气, 20% 左右  $O_2$ 。氧化反应器 9 温度: 50℃, 吸收液 5 加入量为 300ml, 含 0.5% (W/W) NaOH 和 2% (W/W)  $CO(NH_2)_2$ , 气体流量: 0.12m<sup>3</sup>/h, 进、出口  $NO_x$  浓度由烟气分析仪 (testo 350-XL) 在取样口 2 检测分析, 其中废气经氧化反应器 9 氧化后  $NO_x$  氧化度为 50%。

**[0038] 实施例 5 :**

[0039] 含饱和水蒸气 (20℃) 的废气经水蒸气加热到一定温度后, 通过积分固定床氧化反应器 9 利用改性活性炭与空气中的  $O_2$  发生氧化反应, 利用烟气分析仪 (testo 350-XL) 不断检测氧化进、出口  $NO_x$  浓度变化直至反应达到稳定状态, 出口废气经尾气排放口 6 排空。氧化反应器 9 内径  $\Phi 9.0$ mm, 高 140mm, 改性活性炭质量 4.5g, 反应温度为 50℃, 反应时间为 2s, 改性活性炭的制备方法同实施例 4。

**[0040] 实施例 6 :**

[0041] 反应器与操作条件同实施例 4, 将  $NO_x$  废气 1 进行一级催化氧化 - 还原吸收处理。废气中含  $NO_x$  741ppmv, 20℃ 饱和水蒸气及 20% 左右  $O_2$ 。废气通过改性活性炭与  $O_2$  发生氧化反应后气体氧化度为 52%, 还原吸收液 5 加入量为 300ml, 含 0.5% (W/W) NaOH 和 2% (W/W)  $Na_2SO_3$ 。

**[0042] 实施例 7 :**

[0043] 反应器与操作条件同实施例 4, 将  $NO_x$  废气 1 进行一级催化氧化 - 还原吸收处理。废气中含  $NO_x$  662ppmv, 20℃ 饱和水蒸气及 20% 左右  $O_2$ 。废气通过改性活性炭与  $O_2$  发生氧化反应后气体氧化度为 52%, 还原吸收液 5 加入量为 300ml, 含 0.5% (W/W) NaOH 和 1% (W/W)  $Na_2S_2O_3$ 。

**[0044] 实施例 8 :**

[0045] 反应器与操作条件同实施例 4, 将  $NO_x$  废气 1 进行一级催化氧化 - 还原吸收处理。废气中含  $NO_x$  771ppmv, 20℃ 饱和水蒸气及 20% 左右  $O_2$ 。废气通过改性活性炭与  $O_2$  发生氧化反应后气体氧化度为 51%, 还原吸收液 5 加入量为 300ml, 含 0.5% (W/W) NaOH 和 1% (W/W)  $Na_2S$ 。

**[0046] 实施例 9 :**

[0047] 反应器与操作条件同实施例 4,将 NO<sub>x</sub> 废气 1 进行二级催化氧化 - 还原吸收处理。废气中含 NO<sub>x</sub> 783ppmv, 20℃饱和水蒸气及 20%左右 O<sub>2</sub>。废气通过改性活性炭与 O<sub>2</sub> 发生氧化反应后气体氧化度为 50%, 还原吸收液 5 加入量为 300ml, 成分为 0.5% (W/W) NaOH 和 2% (W/W) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>。

[0048] 实施例 10 :

[0049] 常温常压下, 废气经氧化塔 3 氧化 (氧化体积 3.05L) 后由塔底进入填料塔 10, 吸收液通过循环泵由塔上部喷淋入塔, 与 NO<sub>x</sub> 进行逆向反应吸收后, 由塔下部排出进入储液槽 11, 经过吸收后的气体由塔顶排出, 废气进行二级氧化、还原吸收反应, 尾气经尾气排放口 6 排空。氧化塔 3 直径 900mm, 高 1100mm, 填料塔 10 直径 400mm, 高 1500mm, 其中填料层高 750mm, 填料为 Dg25 塑料鲍尔环 (宁波浩裕化工有限公司)。废气中含 1540ppmvNO<sub>x</sub>, 常温下饱和水汽及 20%左右 O<sub>2</sub>, 吸收液含 1% (W/W) NaOH 和 6% (W/W) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。气体流量: 0.5m<sup>3</sup>/h, 液体喷淋密度 15m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, 进、出口 NO<sub>x</sub> 浓度由烟气分析仪 (testo 350-XL) 检测分析。

[0050] 各实施例不同条件下 NO<sub>x</sub> 的处理效果见表 1。

[0051] 表 1 :不同条件下 NO<sub>x</sub> 的处理效果

[0052]

编号	试验流程	进口		出口		脱除率或 转化率  /%
		NO <sub>x</sub>  /ppmv	氧化度  /%	NO <sub>x</sub>  /ppmv	氧化度  /%	
1	三级氧化塔氧化、三级吸收	1907	20.1	429	6.85	77.5
2	三级氧化塔氧化、三级吸收	1330	14.8	410	4.49	69.2
3	一级氧化塔氧化后一级吸收	1785	18.2	372	20.2	79.0
4	二级催化氧化 - 尿素碱液吸收	845	4.14	160	16.5	81.1
5	改性活性炭催化氧化	740	5.00	337	54.0	55.0
6	催化氧化后亚硫酸钠碱液吸收	741	6.48	263	25.5	64.5
7	催化氧化后硫代硫酸钠碱液吸收	662	4.83	279	6.10	58.0
8	催化氧化后硫化钠碱液吸收	771	3.58	241	6.64	69.0
9	二级催化氧化 - 亚硫酸铵碱液吸收	783	4.47	201	5.47	74.3
10	二级氧化塔氧化 - 吸收	1540	22.5	210	37.8	86.4

[0053] 注：表中编号与实施例序号相对应，每组试验具体操作步骤见各相关实施例；实施例 1～9 中，除实施例 4 外，液体吸收均在鼓泡吸收塔中进行，实施例 10 吸收试验在填料塔中进行。



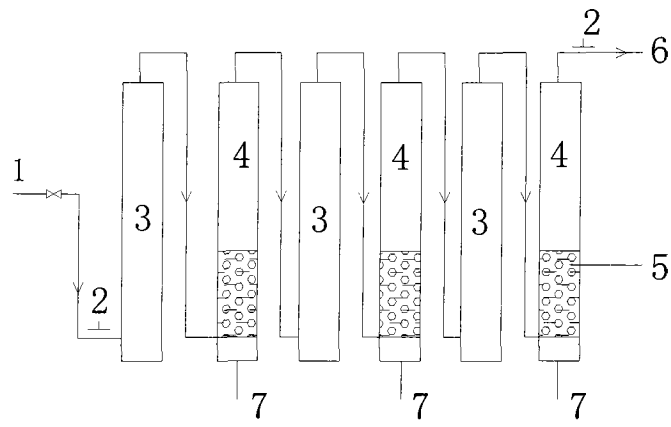


图 1

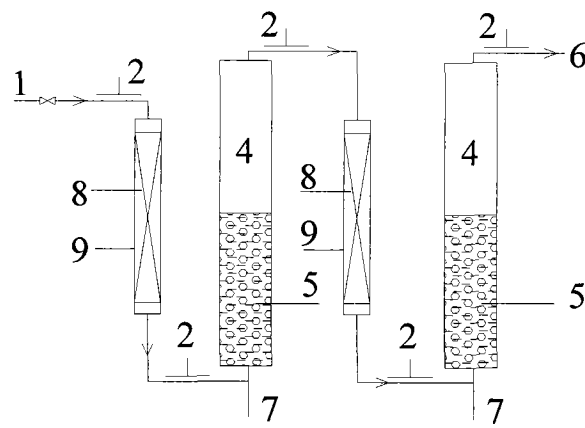


图 2

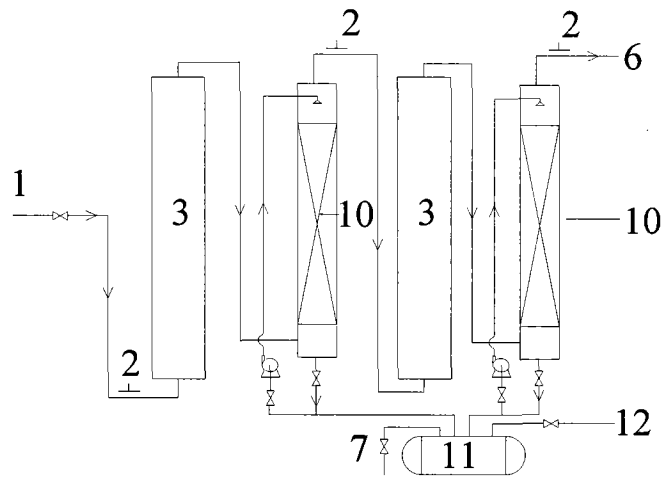


图 3