(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103316586 B
(45)授权公告日 2015.09.02

(21)申请号 201310282867.6

(22)申请日 2013.07.07

(73)专利权人 合肥工业大学
地址 230009 安徽省合肥市屯溪路193号

(72)发明人 陈天虎 陈轶 陈斌 朱承驻
陈冬 袁鹏 何宏平

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所 34115
代理人 金凯

(51)Int.Cl.
B01D 53/86(2006.01)

审查员 李文娟

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种净化气体中有机污染物的装置及方法

(57)摘要

一种净化气体中有机污染物的装置和方法，其特征是，净化装置分成上、中、下3个部分。下部为双氧水储存区，双氧水与进气气流接触，部分挥发双氧水与气体混合；中部为均相催化氧化室，紫外光催化双氧水氧化有机污染物；顶部为装有磁铁矿颗粒的固定滤床，气体穿过固体铁氧化物构成的过滤介质，过滤气体夹带液滴、水汽、双氧水，进一步通过铁氧化物滤层中芬顿氧化反应彻底清除挥发性有机物，并降低双氧水的泄漏量。

CN 103316586 B

1.一种净化气体中有机污染物的装置，其特征在于：净化装置为由上、中、下 3 部分构成的多功能反应器，包括反应器外壳（1）、进气口（2）、双氧水加料口（3）、穿孔布气板（4）、紫外灯（5）、铁氧化物滤料层（6）、出气口（7）、双氧水储池（8）；

其净化气体中有机污染物的方法在于，气体从进气口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触；

挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中的有机污染污物；

气体再穿过铁氧化物颗粒滤料层，铁氧化物粒径 0.5-10mm，滤层厚度 5-50cm，铁氧化物滤料吸附、催化氧化挥发性有机污染物，并过滤去除气体夹带的水汽、双氧水；均相催化氧化室内安装紫外灯，单位体积内紫外灯功率 10-100W/m^3，通过调节储存池中双氧水浓度、进气速度、进气与双氧水溶液接触方式调控双氧水的挥发速度，使气体中双氧水的量为氧化有机污染物所需双氧水理论量的 100-110%。

2.根据权利要求 1 所述净化气体中有机污染物的装置，铁氧化物颗粒滤料，为褐铁矿矿石经破碎、筛分、250-450℃煅烧制备而成。

一种净化气体中有机污染物的装置及方法

[0001] 一、技术领域

[0002] 本发明属于环保技术领域，具体涉及到挥发性有机污染物净化技术。

[0003] 二、背景技术

[0004] 挥发性有机物 (VOCs) 通常是指常压下沸点为 50-260℃的有机化合物，如烷烃、烯烃、芳香烃、氯代芳烃以及饱和、不饱和的醛、酮等。VOCs 主要来源于石油、化工、造纸、油漆涂料、采矿、金属电镀和纺织等行业排放的废气，以及众多交通工具所排放的废气。

[0005] 据统计，2005-2010 年间，我国 VOCs 排放总量约 2650-3100 万吨，而 2010 年我国仅涂料应用过程就向大气释放 VOCs 约 388 万吨，在挥发性有机废气总排放中占有很大比例。苯系物、醇、醋、醚、酮等五类化合物是当前涂料应用排放有机废气的主要成分，分别占到总量的 29%、19%、13%、10% 和 11%，其中 31% 为有毒有害物质，以甲苯和二甲苯为主。随着社会发展和人们对环境质量要求的提高，世界各国对有机废气的排放制定了严格的环保法规，如美国、日本、德国等都制定了严格的有机废气排放标准，特别是对苯系物、多环芳烃、多氯联苯、二恶英等常见的和强毒性的工业有机废气，更是引起了人们和环保工作者的关注。美国清洁空气修正案 (1990 年) 要求监测的 189 种优先控制的有毒空气污染物中，约有 100 种为挥发性有机污染物 ;我国 1997 年颁布并实施的《大气污染物综合排放标准》中共限定了 33 种污染物的排放限值，其中就包括苯系物 (苯、甲苯和二甲苯) 等多种 VOCs。目前我国大气污染的控制和治理多集中于电厂和锅炉等大型固定源的烟气除尘、脱硫、脱硝等的技术研究和工业推广上，相比之下挥发性有机废气，如苯系物有机废气的排放未引起足够的重视。故开发经济、高效的有机废气处理技术，将对改善我国的大气质量，实现大气污染的控制和治理具有重要的环境、经济和社会意义。

[0006] 气体中有机污染物净化处理的方法主要有两类 :一类是回收法，另一类是销毁法。回收法主要有炭吸附、变压吸附、冷凝法及膜分离技术，回收法是通过物理方法用压力、温度、选择性吸附剂和选择性渗透膜等方法来分离 VOCs 的。销毁法有高温燃烧法、催化低温燃烧法、催化氧化法、生物氧化及集成技术。销毁法主要是通过化学或生化反应，用催化剂、热或者微生物将挥发性有机物转变成为二氧化碳和水。在这些污染控制技术中，研究较多并且广泛采用的有热破坏法、吸附法、吸收法、冷凝法等，近年来形成的新控制技术有生物膜法、臭氧分解法、电晕法、等离子体分解法等。

[0007] 催化低温燃烧法产生的热量难以维持自热，还是需要对气体加热才能达到所需温度，能耗较高。吸附法具有去除效率高、净化彻底、能耗低、工艺成熟和易于推广的优点，具有较好的环境和经济效益，缺点是处理设备庞大且流程复杂，当废气中有胶粒物质或其它杂质时吸附剂很容易失效，而且材料再生时必须经过再处理容易造成二次污染，从而增加了处理的成本。吸收法是利用气态污染物在某些液态溶剂中具有很好的溶解性，以液体作为吸收剂，使废气中的有害成分被液体吸收，从而达到分离污染物净化气体的目的，但是仍然有吸收溶剂的挥发以及吸收剂的再生问题。生物降解法成本较低，但是很多有机污染物的可生物降解性不高，限制了生物法的运用。光催化氧化法得到了广泛的研究，但是这一方法在对 VOCs 的净化方面还存在着较多缺点，例如，在光催化氧化反应过程中会产生酮、醛、

酸等有机中间产物，可能造成二次污染，另外，光催化氧化法只能针对浓度较低的 VOCs 来进行处理，催化剂也存在容易失活、难以固定等缺点。等离子体技术的特点是运行工艺简单，所用的设备维护比较方便，工作流程短而且可操作性好，但是这一方法存在一些弊端：能耗较高，能量利用率有待进一步的提高；放电的副产物可能会造成二次污染，例如会产生 NOx、CO、O_3等气体。

[0008] 三、发明内容

[0009] 本发明旨在提供一种挥发性有机污染物净化方法，所要解决的技术问题是设计合适的反应器结构、工艺技术参数使其能通过催化化学氧化的方式去除气体中的挥发性有机污染物。

[0010] 本发明解决技术问题采用如下技术方案：

[0011] 净化气体中有机污染物的装置由上、中、下 3 部分构成，是多功能化学反应器，具体包括：反应器外壳（1）、进气口（2）、双氧水加料口（3）、穿孔布气板（4）、紫外灯（5）、铁氧化物滤料层（6）、出气口（7）、双氧水储池（8）。

[0012] 该装置净化气体中有机污染物的方法是：

[0013] 气体从进样口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触；

[0014] 通过调节储存池中双氧水浓度、进气速度、进气与双氧水溶液接触方式调控双氧水的挥发速度，使气体中双氧水的量为氧化有机污染物所需双氧水理论量的 100-110%；

[0015] 挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中的有机污染污物；

[0016] 气体穿过装有铁氧化物颗粒的固定滤床，过滤气体夹带的水汽、双氧水，铁氧化物滤料吸附并通过芬顿反应催化氧化挥发性有机污染物物。

[0017] 与已有技术相比，本发明有益效果体现在：

[0018] 1、本发明的净化气体中有机污染物装置是一个多功能反应器，发挥紫外催化双氧水氧化、铁氧化物催化芬顿氧化等多种化学反应协同净化污染物的作用。

[0019] 2、发明人利用了双氧水有一定的挥发性这一特点，反应器下部设置双氧水储存池，进气气流与双氧水接触，部分挥发双氧水与气体混合，通过储存池中双氧水浓度、进气速度、进气与双氧水溶液接触方式调控双氧水的挥发速度，为有机污染物的氧化提供所需比例的氧化剂。挥发双氧水与进气完全混合均匀，有利于提高反应速率。

[0020] 3、在反应器中部除了紫外光灯管外，完全空置，成为紫外催化双氧水氧化气态有机污染物的均相氧化室，提高了反应器的有效体积和气体停留时间，也提高了紫外光的穿透性，充分发挥紫外光激发作用。

[0021] 4、在反应器顶部设置装填铁氧化物颗粒的固定滤床，气体穿过固体铁氧化物构成的过滤介质，过滤气体中夹带水汽、双氧水，进一步通过铁氧化物滤层中芬顿氧化反应彻底清除挥发性有机物，并降低双氧水的泄漏量。

[0022] 5、本发明使用的铁氧化物为褐铁矿矿石破碎颗粒物，或者煅烧衍生物，具有较高的孔隙率和比表面积，提高气固相芬顿氧化效果

[0023] 四、附图说明

[0024] 图 1 为本发明净化挥发性气态污染物的反应器结构示意图：1、多功能反应器外壳；2、进气口；3、双氧水加料口；4、穿孔布气板；5、紫外灯；6、铁氧化物滤料层；7、出气口；

8、双氧水储池。

[0025] 图 2 进气甲醛浓度对净化效果的影响

[0026] 图 3 双氧水浓度对净化甲醛效果的影响

[0027] 图 4 进气甲烷浓度对净化效果的影响

[0028] 图 5 双氧水浓度对净化甲苯效果的影响

[0029] 五、具体实施方式

[0030] 实施例 1 :

[0031] 净化气体中有机污染物的装置如图 1 所示，由上、中、下 3 部分构成，是多功能化学反应器，具体包括 :反应器外壳（1）、进气口（2）、双氧水加料口（3）、穿孔布气板（4）、紫外灯（5）、铁氧化物滤料层（6）、出气口（7）、双氧水储池（8）。

[0032] 把褐铁矿矿石破碎、筛分获得粒径为 20 目 ~6 目颗粒物，然后在 300℃煅烧，得到具有纳米孔、高比表面积的赤铁矿。

[0033] 把制备的铁氧化物颗粒用 5% 硫酸浸渍，沥干水，装填入反应器上部滤床中。

[0034] 用空气泵把空气通过不同浓度的甲醛水溶液，用浮子流量计调节气体流量，获得不同浓度的含甲醛模拟气体，把含甲醛的模拟气体从进样口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触，储池中双氧水浓度分别设定为 1% 进行测试，气体在均相反应室内速度为 0.5m/s ;挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中的有机污染污物。

[0035] 气体再穿过装有铁氧化物颗粒的滤层，过滤气体中夹带的水汽、双氧水，铁氧化物滤料吸附并通过芬顿反应催化氧化挥发性有机污染物。

[0036] 铁氧化物的制备方法是把褐铁矿矿石破碎、筛分获得粒径为 0.5-1.0mm 颗粒物，然后用氢气在 300℃还原得到磁铁矿。

[0037] 从净化装置出气口（7）排出的气体用蒸馏水吸收，用乙酰丙酮分光光度法测定溶液中甲醛的量，根据气体流量及溶液中甲醛浓度计算出气中甲醛浓度小于 0.025mg/m^3，计算甲醛去除率 95%（图 2）。

[0038] 实施例 2 :

[0039] 实验装置、滤料制备、装填方法同实施例 1。

[0040] 用空气泵把空气通过 5% 的甲醛水溶液，用浮子流量计调节气体流量，获得含甲醛的模拟气体，测得甲醛含量为 48mg/Nm^3，把含甲醛的模拟气体从进样口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触，储池中双氧水浓度分别设定为 0.1%、0.25%、0.5%、1%、2.5%、5%、10% 七种不同浓度进行测试，气体在均相反应室内速度为 0.5m/s ;挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中的有机污染污物。

[0041] 气体穿过铁氧化物颗粒滤层，过滤气体中夹带的水汽、双氧水，铁氧化物滤料吸附并通过芬顿反应催化氧化挥发性有机污染物。

[0042] 铁氧化物的制备方法是把褐铁矿矿石破碎、筛分获得粒径为 1.0-3.0mm 颗粒物，然后在 300℃煅烧，得到具有纳米孔、高比表面积的赤铁矿。

[0043] 从净化装置出气口（7）排出的气体用蒸馏水吸收，用乙酰丙酮分光光度法测定溶液中甲醛的量，根据气体流量及溶液中甲醛浓度计算出气中甲醛浓度小于 3.0mg/m^3，当双

氧水浓度大于 0.5% 时，甲醛去除率大于 94%（图 3）。

[0044] 实施例 3 ：

[0045] 实验装置、滤料制备、装填方法同实施例 1。

[0046] 用空气泵把空气通过 5% 的甲醛水溶液，用浮子流量计调节气体流量，获得含甲醛的模拟气体，测得甲醛含量为 48mg/Nm^3，把含甲醛的模拟气体从进样口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触，储池中双氧水浓度分别设定为 1% 进行试验，气体在均相反应室内速度为 1m/s ；挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中有机污染污物。

[0047] 气体再穿过铁氧化物颗粒滤层，过滤气体中夹带的水汽、双氧水，铁氧化物滤料吸附并通过芬顿反应催化氧化挥发性有机污染物。

[0048] 从净化装置出口（7）排出的气体用蒸馏水吸收，用乙酰丙酮分光光度法测定溶液中甲醛的量，根据气体流量及溶液中甲醛浓度计算出气中甲醛浓度小于 2.02mg/m^3，计算甲醛去除率大于 95%。

[0049] 实施例 4 ：

[0050] 实验装置、滤料制备、装填方法同实施例 1。

[0051] 把纯甲烷标准气、空气分别通过质量流量计控制配置成为体积分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的混合气体，把含甲烷的模拟气体从进样口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触，储池中双氧水浓度为 1%，气体在均相反应室内速度为 1m/s ；挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中的有机污染污物。

[0052] 气体再穿过装有铁氧化物颗粒的固定滤床，过滤气体中夹带的水汽、双氧水，铁氧化物滤料吸附并通过芬顿反应催化氧化挥发性有机污染物物。

[0053] 从净化装置出口（7）排出的气体用气相色谱仪分析，在甲烷体积分数小于 5% 时甲烷去除率大于 95%（见图 4）。

[0054] 实施例 5 ：

[0055] 实验装置、滤料制备、装填方法同实施例 1。

[0056] 用空气泵把空气通过液体纯甲苯使甲苯挥发并与另一路空气混合，获得甲苯的模拟气体，测得甲苯含量为 1700~2400mg/Nm^3，把含甲苯的模拟气体从进样口（2）进入，与双氧水储池（8）中的双氧水接触，储池中双氧水浓度分别设定为 5%、10%、15%、20%、25%、30% 六种不同浓度进行测试，气体在均相反应室内速度为 0.5m/s ；挥发的双氧水与气体混合均匀一起通过穿孔布气板（4），进入中部均相催化氧化室，在紫外光激发下双氧水氧化气体中的有机污染污物。气体再穿过装有铁氧化物颗粒的固定滤床，铁氧化物滤料吸附并通过芬顿反应催化氧化挥发性有机污染物。

[0057] 从净化装置出口（7）排出的气体用活性炭吸附后用二硫化碳解析，然后用气相色谱分析，计算处理后甲苯浓度和去除效率，当双氧水浓度超过 20% 时甲苯去除率大于 95%。

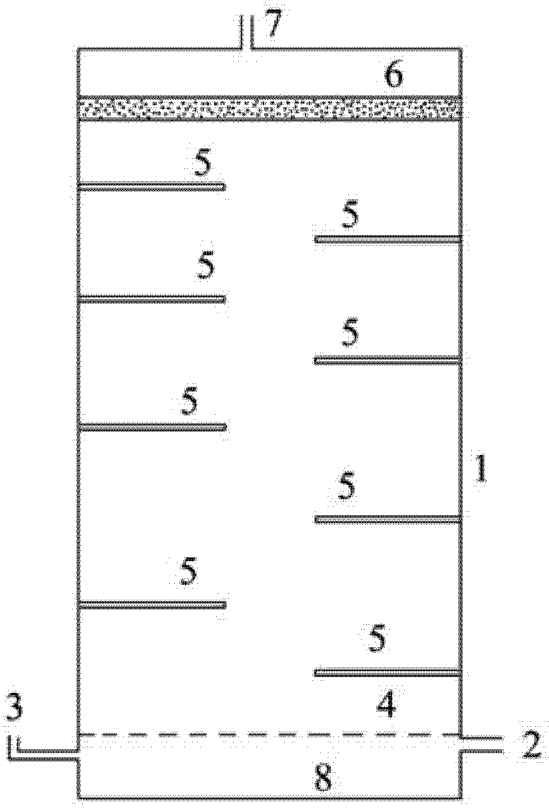

7
6
5
5
5
5
5
5
5
5
5
1
3
4
2
8

图 1

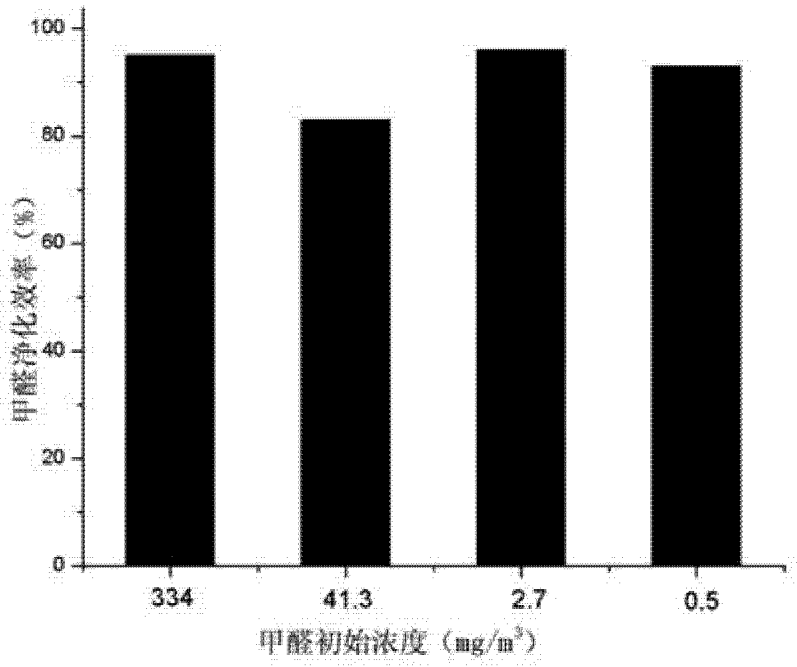

100
80
60
40
20
0
甲醛净化效率（%）
334
41.3
2.7
0.5
甲醛初始浓度（mg/m³）

图 2

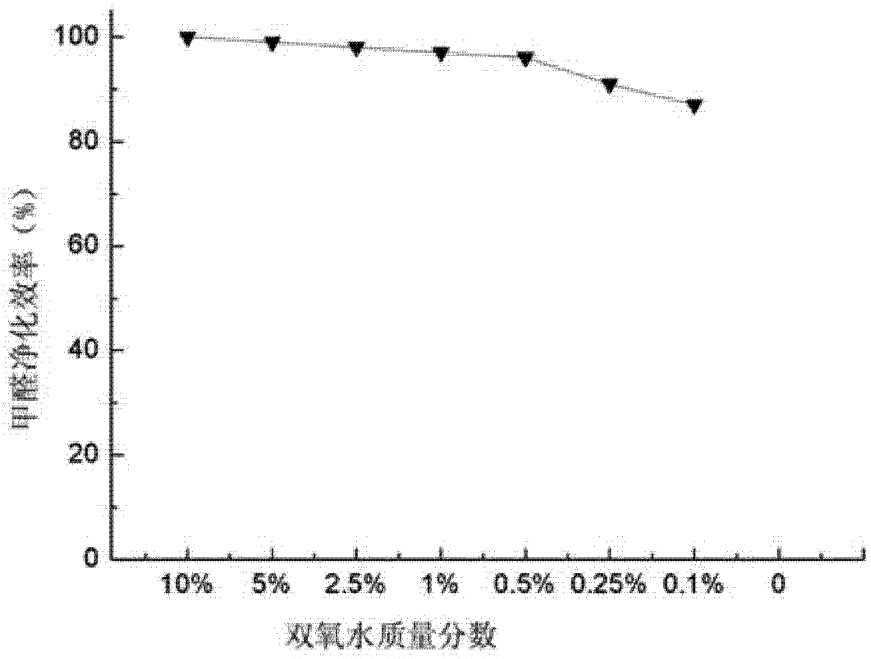

甲醛净化效率（%）
100
80
60
40
20
0
10%
5%
2.5%
1%
0.5%
0.25%
0.1%
0
双氧水质量分数

图 3

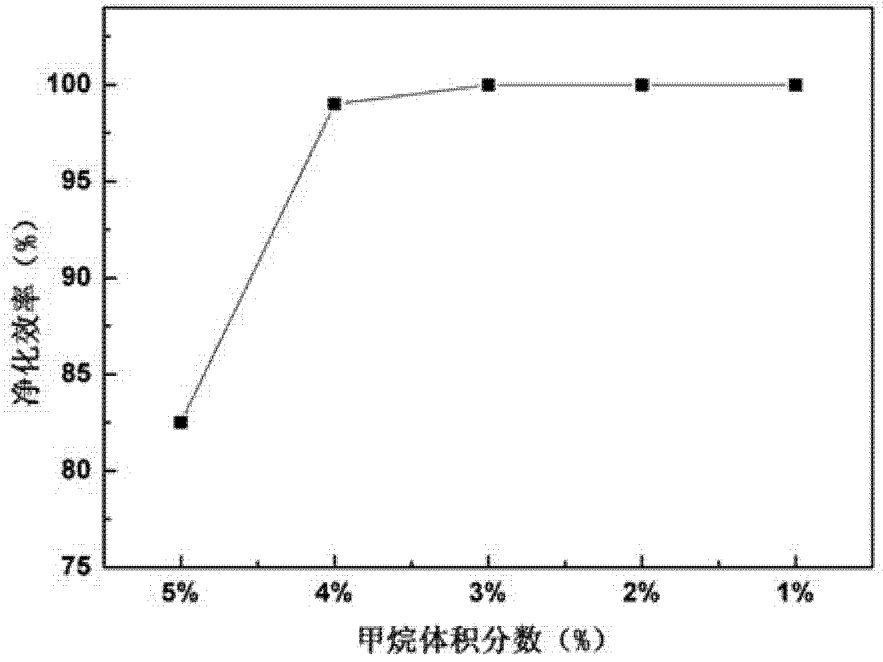

净化效率（%）
100
95
90
85
80
75
5%
4%
3%
2%
1%
甲烷体积分数（%）

图 4

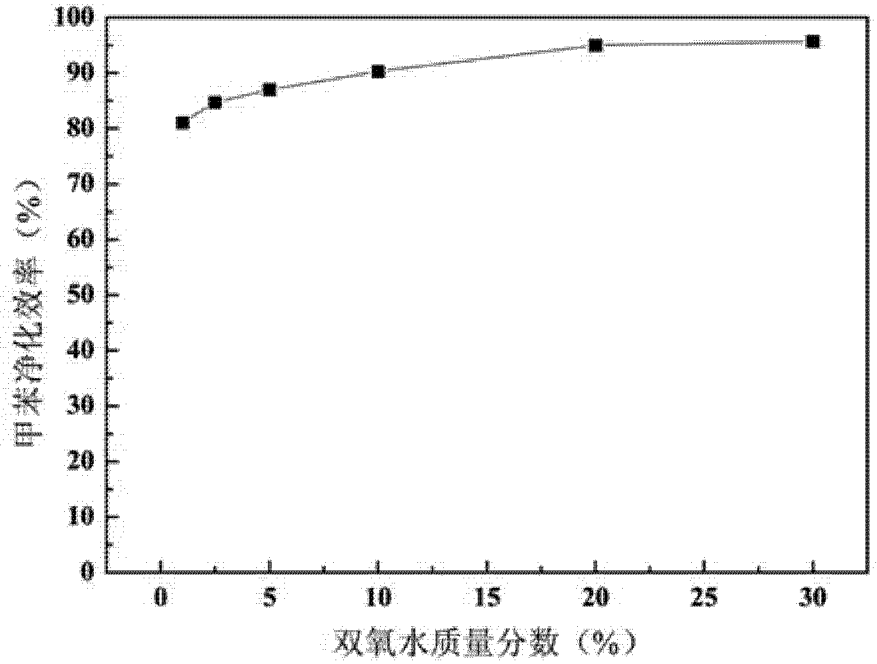


图 5