



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102188891 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201110116515. 4

(22) 申请日 2011. 05. 06

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

专利权人 北京天泰兴工程科技有限公司

(72) 发明人 雍兴跃 雍兴海 屈一新 赵明
张振洲 任洪东 沈汉杰

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 刘萍

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

审查员 钱林

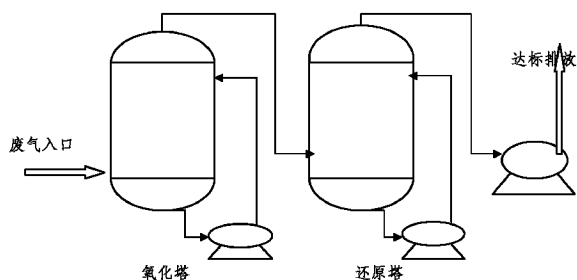
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

含氮氧化物废气酸性氧化-碱性还原净化工艺

(57) 摘要

含氮氧化物废气酸性氧化-碱性还原净化工艺属于采用酸性氧化-碱性还原净化工艺处理含氮氧化物废气的工艺领域。本发明通过复合塔器设备,含氮氧化物废气首先经过酸性氧化剂溶液进行洗涤、吸收和氧化反应,提高废气中氮氧化物的氧化度(NO_2/NO 摩尔比)。然后,再经过碱性还原剂溶液进行再次洗涤、吸收和还原反应,使废气中的氮氧化物还原转化为氮气和水,彻底除去废气中的氮氧化物,实现氮氧化物废气净化的目的,有利环境保护。



1. 含氮氧化物废气酸性氧化-碱性还原净化工艺,其特征在于,步骤如下:

把氮氧化物废气从氧化塔底部引入氧化塔;

所述的氧化塔整体结构为复合塔器,塔底为至少两层穿流塔盘,穿流塔盘开孔率大于15%;塔顶为至少三层塔盘,塔盘为筛板或浮阀塔盘;中间为填料层,填料层的下层至少3层200mm高度、比表面积不低于 $150\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料块拼成的填料盘,上层为比表面积不低于 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 的散堆填料层;

废气通过至少两级穿流塔盘,与氧化剂溶液进行接触,进行热交换、洗涤除尘,同时,使得废气进气得到均匀分布,并促使废气中的一氧化氮通过氧化剂溶液液层进行初步氧化反应;之后,经过湿法洗涤降温、除尘的废气进入由规整填料盘和散堆填料组成的填料层,再通过至少3层塔盘,以使废气充分与氧化剂溶液接触,促使废气中的一氧化氮进一步氧化,使废气的一氧化氮转化为二氧化氮,使废气中氮氧化物的氧化度达到60%以上;同时又使得氧化塔器的压降低于3500帕;

废气从氧化塔塔顶出来,再进入还原塔底部;

所述的还原塔整体结构也为复合塔器,塔底为至少二层穿流塔盘,穿流塔盘开孔率大于15%;塔顶至少三层塔盘,塔盘为筛板或浮阀塔盘,中间为填料层,其中填料层的下层至少为3层比表面积不低于 $150\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料,上层为比表面积不低于 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 的散堆填料;

进入还原塔底部的废气,穿过至少二层穿流塔盘,进行进气均匀分布;然后,在通过填料层过程中与碱性还原剂溶液充分接触、进行吸收、还原反应;最后,穿过至少3层筛板塔盘,进一步促使二氧化氮通过还原剂溶液层,促使转化为氮气和氨,使废气中氮氧化物的除去率达到90%以上;同时,又使得还原塔器的压降不高于3500帕;

上述的氧化剂溶液为硫酸、硝酸、酸性的硝酸盐或氯酸盐溶液;其中硫酸的质量百分比浓度达到85%以上,硝酸质量百分比浓度为30%以上、65%以下;酸性硝酸盐、氯酸盐的质量百分比浓度为15%;

上述的碱性还原剂溶液为氢氧化钠/硫化钠,并且氢氧化钠/硫化钠两者的质量比为1:1~1.5,其两者的质量百分比浓度控制在5~10%。

含氮氧化物废气酸性氧化－碱性还原净化工艺

技术领域

[0001] 本发明属于采用酸性氧化－碱性还原净化工艺处理含氮氧化物废气的工艺。即通过复合塔器设备,含氮氧化物废气首先经过酸性氧化剂溶液进行洗涤、吸收和氧化反应,提高废气中氮氧化物的氧化度(NO_2/NO 摩尔比)。然后,再经过碱性还原剂溶液进行再次洗涤、吸收和还原反应,使废气中的氮氧化物还原转化为氨气和水,彻底除去废气中的氮氧化物,实现氮氧化物废气净化的目的,有利于环境保护。

背景技术

[0002] 针对氮氧化物废气的净化处理,有三种工艺方法:催化还原方法、吸附法和吸收方法。其中,吸附方法由于吸附剂的再生过程仍然产生氮氧化物需要处理,很少采用,或者仅用于废气量小、含氮氧化物很低的废气处理。催化还原方法因投资较大,运行成本高,维护、更换催化剂及其催化剂载体材料费用较高,需要配备还原剂比如液氨、氨水和尿素溶液。同时,由于催化剂的催化反应温度 $200 \sim 400^\circ\text{C}$,需要配备热源维持催化剂床层温度。由此,主要用于连续、高浓度排放含氮氧化物的废气系统。相对来说,吸收净化方法是一种常用的基本控制方法。该方法是采用液体吸收剂除去废气中一种或多种气体组分。因此,被除去的气体组分能够溶解于吸收液中是这种方法的必要条件。湿法吸收方法因投资较低、操作方便,可以用于连续或者间隙排放氮氧化物废气的净化处理,受到广大企业的青睐。然而,一般的湿法吸收氮氧化物废气的技术都是单一采用碱液,或者碱性还原液进行吸收净化处理。由于氮氧化物在碱液吸收、反应过程中,总会有 NO 产生,导致氮氧化物废气得不到终极净化处理。虽然碱性还原液吸收处理氮氧化物废气可以把废气中的氮氧化物还原转化为氨气和水。但是,由于氮氧化物废气中氮氧化物的氧化度(NO_2/NO 摩尔比)偏低,即一氧化氮的比例太高,最终使得废气中氮氧化物的除去率较低。

[0003] 本发明采用酸性氧化－碱性还原净化处理工艺,利用复合塔器设备,一方面,通过酸性氧化剂溶液的洗涤、吸收和氧化反应,使废气中的 NO 转化为 NO_2 ,提供废气中氮氧化物的氧化度。另一方面,经过氧化的氮氧化物废气通过进一步地碱性还原剂溶液洗涤、吸收与还原反应,使废气中的氮氧化物还原转化为氨气和水,最终实现废气中氮氧化物的终极处理,达到净化氮氧化物废气的目的。在整个氮氧化物废气净化处理过程中,酸性氧化剂溶液可以重复、循环使用,基本没有消耗。只有碱性还原剂溶液才在还原反应过程中消耗,需要定期更换新的还原剂溶液。尽管如此,由于碱性还原剂溶液成本很低。因此,整个氮氧化物废气净化处理的药剂消耗成本仍然很低。

发明内容

[0004] 本发明通过复合塔器设备,采用酸性氧化、碱性还原净化工艺,对氮氧化物废气进行净化处理,氮氧化物的除去率达到 90% 以上,完全可以达到国家制定的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003) 和《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)。

[0005] 含氮氧化物废气酸性氧化－碱性还原净化工艺,其特征在于,步骤如下:

[0006] 把氮氧化物废气从氧化塔底部引入氧化塔；

[0007] 所述的氧化塔整体结构为复合塔器，塔底为至少两层穿流塔盘，穿流塔盘开孔率大于 15%；塔顶为至少三层塔盘，塔盘为筛板或浮阀塔盘；中间为填料层，填料层的下层至少 3 层 200mm 高度、比表面积不低于 $150\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料块拼成的填料盘，上层为比表面积不低于 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 的散堆填料层；

[0008] 废气通过至少两级穿流塔盘，与氧化剂溶液进行接触，进行热交换、洗涤除尘，同时，使得废气进气得到均匀分布，并促使废气中的一氧化氮通过氧化剂溶液液层进行初步氧化反应；之后，经过湿法洗涤降温、除尘的废气进入由规整填料盘和散堆填料组成的填料层，再通过至少 3 层塔盘，以使废气充分与氧化剂溶液接触，促使废气中的一氧化氮进一步氧化，使废气的一氧化氮转化为二氧化氮，使废气中氮氧化物的氧化度达到 60% 以上；同时又使得氧化塔器的压降低于 3500 帕；

[0009] 废气从氧化塔塔顶出来，再进入还原塔底部；

[0010] 所述的还原塔整体结构也为复合塔器，塔底为至少二层穿流塔盘，穿流塔盘开孔率大于 15%；塔顶至少三层塔盘，塔盘为筛板或浮阀塔盘，中间为填料层，其中填料层的下层至少为 3 层比表面积不低于 $150\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料，上层为比表面积不低于 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 的散堆填料；

[0011] 进入还原塔底部的废气，穿过至少二层穿流塔盘，进行进气均匀分布；然后，在通过填料层过程中与碱性还原剂溶液充分接触、进行吸收、还原反应；最后，穿过至少 3 层筛板塔盘，进一步促使二氧化氮通过还原剂溶液层，促使转化为氮气和水，使废气中氮氧化物的除去率达到 90% 以上；同时，又使得还原塔器的压降不高于 3500 帕；

[0012] 上述的氧化剂溶液为硫酸、硝酸，酸性的硝酸盐或氯酸盐溶液；其中硫酸的质量百分比浓度达到 85% 以上，硝酸质量百分比浓度为 30% 以上、65% 以下；酸性硝酸盐、氯酸盐的质量百分比浓度为 15%；

[0013] 上述的碱性还原剂溶液为氢氧化钠 / 硫化钠、氢氧化钠 / 亚硫酸钠和氢氧化钠 / 硫代硫酸钠、碳酸钠 / 硫化钠或者碳酸钠 / 亚硫酸钠和碳酸钠 / 硫代硫酸钠配制而成的溶液，并且两者的质量比为 1 : 1 ~ 1.5，其两者的质量百分比浓度控制在 5 ~ 10%。

[0014] 以下对上述技术方案原理具体描述：

[0015] 1. 工艺描述

[0016] 把氮氧化物废气引入氧化塔并从氧化塔底部进入氧化塔。废气通过至少两级穿流塔盘，与氧化剂溶液进行接触，进行热交换、洗涤除尘，同时，使得废气进气得到均匀分布，并促使废气中的一氧化氮通过氧化剂溶液液层进行初步氧化反应。之后，经过湿法洗涤降温、除尘的废气首先进入由规整填料盘和散堆填料组成的填料层，再通过至少 3 层筛板塔盘，以使废气充分与氧化剂溶液接触，促使废气中的一氧化氮进一步氧化，使废气的一氧化氮 (NO) 转化为二氧化氮 (NO_2)，使废气中氮氧化物的氧化度达到 60% 以上，为下步还原反应打下基础。

[0017] 经过酸性氧化剂溶液降温、洗涤、除尘和氧化的废气从氧化塔塔顶出来，再进入还原塔底部。进入还原塔底部的氧化尾气，首先穿过至少二层穿流塔盘，进行进气均匀分布。然后，进入还原塔中由规整填料盘和散堆填料组成的填料层，在通过填料层过程中与还原液充分接触、进行吸收、还原反应。最后，穿过至少 3 层筛板塔盘，进一步促使二氧化氮 (NO_2)

通过还原剂溶液层,促使转化为氮气和氨,使废气中氮氧化物的除去率达到 90%以上。

[0018] 在运行过程中,由尾气风机抽吸废气进入净化系统装置中。同时,氧化塔和还原塔各自配备循环泵进行酸洗氧化剂溶液、碱性还原剂溶液的循环。

[0019] 2、关键设备的结构特点

[0020] 1) 氧化塔

[0021] 氧化塔整体结构为复合塔器,具体为塔底为至少两层穿流塔盘,开孔率大于 15%;塔顶为至少三层塔盘,塔盘可以为筛板,或浮阀塔盘;中间为填料层,填料层的下层至少 3 层 200mm 高度、比表面积不低于 $150\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料块拼成的填料盘,上层为比表面积不低于 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 的散堆填料层。这样,可以充分发挥塔盘和填料的各自优势,提高氧化塔器的洗涤、吸收、氧化反应效率,使废气中氮氧化物的氧化度达到 60%以上。同时,又使得氧化塔器的压降低于 3500 帕。

[0022] 2) 还原塔

[0023] 还原塔整体结构也为复合塔器,具体为塔底为至少二层穿流塔盘,开孔率大于 15%;塔顶至少三层塔盘,塔盘可以为筛板,或浮阀塔盘,中间为填料层,其中填料层的下层至少为 3 层比表面积不低于 $150\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料,上层为比表面积不低于 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 的散堆填料。这样,可以充分发挥塔盘和填料的各自优势,提高还原塔器的洗涤、还原反应,还原反应效率达到 90%以上,同时,又使得还原塔器的压降不高于 3500 帕,氮氧化物的除去率大于 90%。

[0024] 3、工艺过程使用的药剂

[0025] 1) 氧化剂

[0026] 包括浓硫酸、硝酸,酸性的硝酸盐,氯酸盐等。其中,硫酸的质量百分比浓度达到 85%以上,硝酸质量百分比浓度为 30%以上、65%以下。酸性硝酸盐、氯酸盐的质量百分比浓度 15%左右。

[0027] 2) 碱性还原剂

[0028] 根据还原剂的不同,碱性还原剂溶液分为好几种:氢氧化钠/硫化钠、氢氧化钠/亚硫酸钠和氢氧化钠/硫代硫酸钠配制而成,或者碳酸钠/硫化钠、碳酸钠/亚硫酸钠和碳酸钠/硫代硫酸钠配制而成,并且两者的质量比为 1:1~1.5,其总的质量百分比浓度控制在 5~10%。

附图说明

[0029] 图 1 本发明工艺示意图。

具体实施方式

[0030] 1) 废气条件

[0031] 40000 立方米/小时,温度~100℃,常压

[0032] 氮氧化物:1300ppm,含尘:30~50mg/立方米

[0033] 2) 氧化剂溶液:质量百分比浓度>30%稀硝酸

[0034] 3) 碱性还原剂溶液:质量百分比浓度 5~10%的氢氧化钠/硫化钠,其中碱:还原剂的质量比=1~1.5;成本为 150~300 元/吨还原液

[0035] 4) 工艺流程

[0036] 在尾气风机的抽吸作用下,含氮氧化物废气从氧化塔底部进入氧化塔。废气首先通过两级穿流塔盘,与酸性氧化剂溶液进行接触,进行热交换、洗涤除尘,同时,使得废气进气得到均匀分布,并促使废气中的一氧化氮通过酸性氧化剂溶液液层进行氧化反应。这里,两层穿流塔盘的开孔率 20% 左右,其作用为 1) 废气热交换、洗涤除尘作用 ;2) 废气进气分布作用 ;3) 废气两次强行穿过氧化剂溶液液层,有利于废气中一氧化氮与氧化剂溶液接触、热解,发生氧化反应。如果废气中含尘量不高,低于 10mg/ 立方米,可以使用一次穿流塔盘。穿流塔盘过多,会导致氧化塔的压降增大,最终导致尾气风机的风压较高。

[0037] 之后,经过洗涤降温、除尘、均匀分布的废气进入填料层,依次通过 3 层比表面积 $250\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料层与比表面积 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 散堆填料层,促使废气充分与氧化剂溶液接触,使一氧化氮进一步氧化,转化为二氧化氮 (NO_2),以提高废气中氮氧化物的氧化度,为下步还原反应打下基础。填料层中的规整填料作用包括 1) 支撑填料层上面的散堆填料 ;2) 提高废气与氧化剂溶液的接触面积 ;3) 均匀分布废气进入填料层和降低压降 ;填料层中的散堆填料作用包括 1) 降低填料投资成本 ;2) 均匀分布由氧化塔上端下来的氧化剂溶液。

[0038] 最后,通过氧化塔填料层的废气,再次通过三层筛板塔盘,促使废气通过氧化剂溶液层,充分促使废气中一氧化氮的吸收、热解和氧化反应。

[0039] 经过酸性氧化剂溶液降温、洗涤、除尘和氧化的废气从氧化塔塔顶出来,再进入还原塔底部。进入还原塔底部的废气 (此时废气中氮氧化物的氧化度即 NO_2/NO 摩尔比例很高,至少 60% 以上),首先超过一层开孔率 20% 的穿流塔盘,完成进气均匀分布。然后,进入还原塔填料层,依次通过 2 层比表面积 $200\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料层与比表面积 $80\text{m}^2/\text{m}^3$ 散堆填料层,促使废气充分与碱性还原剂溶液接触,使二氧化氮进一步还原,转化为氮气和氨。在此过程中,由于二氧化氮不断地被还原消耗,促使一氧化氮进一步转化为二氧化氮。填料层中的规整填料作用同样包括 1) 支撑填料层上面的散堆填料 ;2) 提高废气与氧化剂溶液的接触面积 ;3) 均匀分布废气进入填料层和降低压降 ;填料层中的散堆填料作用同样包括 1) 降低填料投资成本 ;2) 均匀分布由还原塔上端下来的碱性还原剂溶液。

[0040] 废气在通过还原塔填料层过程中与还原液充分接触、进行吸收、还原反应。最后,再穿过至少 4 层筛板塔盘,进一步促使废气通过碱性还原剂溶液层,促使废气中的二氧化氮转化为氨和水。

[0041] 含氮氧化物废气经过上述酸性氧化 - 碱性还原反应工艺,使废气中氮氧化物的去除率达到 90% 以上,实现了含氮氧化物废气的净化、达标排放。

[0042] 在运行过程中,氧化塔和还原塔各自配备循环泵进行酸性氧化液、碱性还原液的循环。

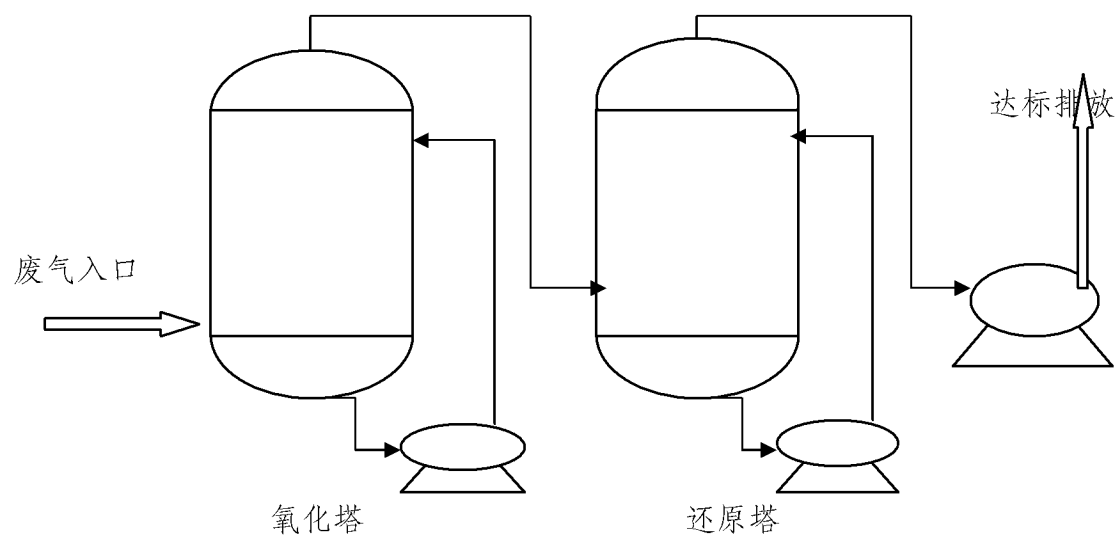


图 1