



大气污染防治理论与应用丛书

THE CATALYTIC OXIDATION ABSORPTION
TECHNOLOGY AND SYSTEM OF NO_x

NO_x催化氧化吸收 技术与系统

李登新 等著

中国环境出版社



大气污染防治理论与应用丛书

NO_x 催化氧化吸收技术与系统

The Catalytic Oxidation Absorption Technology and System of NO_x

李登新 等著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

NO_x催化氧化吸收技术与系统/李登新等著. —北京: 中国环境出版社, 2017.8

(大气污染防治理论与应用丛书)

ISBN 978-7-5111-3241-3

I. ①N… II. ①李… III. ①氮化合物—氧化物—催化—氧化②氮化合物—氧化物—催化—吸收 IV. ①X511.06②X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 148792 号

出版人 王新程
责任编辑 葛莉 郑中海
责任校对 尹芳
封面设计 彭杉

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67113412 (第二分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2017 年 11 月第 1 版
印 次 2017 年 11 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 27.25
字 数 680 千字
定 价 130.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载，侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

本书编委会

主 编：李登新

参 编：段广杰 王剑波 孙秀枝 高国龙

周 勇 刘广涛 李清翠 钱方珺

郭凯琴 翟毅杰 李鸿莉

前 言

氮氧化物 (NO_x) 是典型的大气污染物, 如何有效综合利用或控制其向环境排放是当前环境保护的一个重大课题。有的烟气中 NO 最高达 95%, 温度较低, 组成十分复杂, 可能同时含有颗粒物、重金属、 SO_x 、 NO_x 、二噁英、 HF 和 HCl 等污染物, 是制约脱硝率提高的重要原因^[1-6]。

现有的脱硝技术有吸附、吸收(常减压水、酸、碱吸收)、催化氧化吸收及催化还原、生物氧化或者几种技术组合脱硝等^[3-6]。综合国内外文献, 适合烟气复杂组分的前瞻性脱硝技术应着重于一体化多技术耦合。第一类为多种污染物脱除和脱硝技术有机组合; 第二类为在现有选择性催化还原 (SCR) 脱硝基础上, 开发适应复杂组分低温 SCR 脱硝技术; 第三类为适应多种污染物高效催化氧化 NO 并湿法吸收一体化净化技术^[1-6]。对各种污染物采取分而治之的做法, 不仅增加运行费用, 造成巨额的投资浪费, 还增加额外占地面积, 企业往往很难接受。低温 SCR 需要研发高选择性催化氧化剂, 受到温度、复杂组分的制约。因此, 第三类技术是不错的选项^[2,3,7-23]。

催化氧化并湿法吸收 NO 技术发展趋势为: ①一步实现烟气成本低的催化氧化和吸收脱硝; ②提高 NO 与氧化剂的接触时间; ③研发适应多污染物一体化脱除的催化剂; ④以氧气为活性氧的来源, 大大降低了处理费用等。

为此, 本书在国家“863 项目”和上海市教委科研创新项目支持下, 研究了各梯度浓度 NO_x 气动雾化吸收、气动雾化复合吸附材料吸收和催化氧化湿法吸收, 利用此类技术可以将烟气中 99% 以上的 NO_x 吸收, 产生硝酸溶液。与此同时, 尾气中各种污染物也有部分同时被吸收, 该类吸收方法较大优点是不增加新的污染物种类和数量, 特别是新的环境风险, 也方便政府对企业进行监控。这部分内容分 3 篇, 第 1 篇气动雾化吸收以及 NO_x 吸收方法研究, 主要内容包括气动雾化方法建立、气动雾化湿法吸收 NO_x 研究; 第 2 篇 PEG 协同膨胀石墨吸附性能研究; 第 3 篇不同条件下 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 体系催化氧化研究, 包括 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 复合催化剂的制备、催化 PMS 氧化 NO 的研究, 不同催化氧化与吸收条件对尾气 NO_x 脱除率影响研究。

湿法吸收的一个关键问题是吸收产品如何处理。为此本书作者在吸收国内外有关

研究成果的基础上,研究了NO_x吸收技术或工艺、吸收产品——硝酸在难选冶金中提取方面的应用研究。该部分内容在第4篇中,主要内容包括硝酸预处理难选冶金精矿或尾渣在提高金提取率方面的技术研究;不同类型催化剂如铁系催化剂、锰系催化剂、芬顿试剂催化氧化预处理难选冶金精矿或尾渣提高金提取率的研究;在三相流化床中同时实现NO_x吸收与催化氧化预处理难选冶金精矿或尾渣提高金提取率研究;提金用设备——三相流化床设计、自动控制与中试规模反应装置运行、三相流化床反应动力学研究与分析等内容。

本书是作者及其课题组成员多年科学研究的成果,是每一位成员智慧和心血的结晶。希望本书使读者在大气污染控制、固废资源化方面获得启迪,并可指导青年研究者、企业技术研发者和青年学生进行创新性研究。本书也可作为大气污染控制工程、固体废物处理与处置、冶金工程等课程的辅助教材。

本书在写作过程中获得了中科院工程院岳光溪院士的悉心指导和正面评价,得到了固体废物处理与处置方向著名学者王景伟教授的积极评价。

另外,本书获得东华大学研究生课程(教材)建设项目资助,在此对东华大学研究生处各位同仁的支持和帮助表示衷心的感谢。全书由东华大学李登新统编、整理,并对部分篇、章进行修改、增补和调整。东华大学段广杰为本书第1、第2章提供了技术资料和实验支持,王剑波为本书第3、第4、第5章提供了技术资料和实验支持,孙秀枝为本书第6、第7、第8、第9章提供了技术资料和实验支持,高国龙、周勇和刘广涛为本书第10、第11章提供了技术资料和实验支持,李清翠、钱方珺和郭凯琴为本书第12、第13章提供了技术资料和实验支持,翟毅杰为本书第14章提供了技术资料和实验支持,李鸿莉为本书第15、第16章提供了技术资料和实验支持。东华大学的许士洪、薛飞、王君、李一鸣、曹晓霞、王贝贝、阳光辉、耿旭、孔祥乾、李洁冰、王永乐、苏瑞景、段元东、吕伟、周婉媛、邵先涛、尹佳印、王倩、伊玉、陆均皓和纪豪等为本书相关章节提供或收集了部分技术资料,并做了大量审核、校对等技术工作,在此对以上人员所做出的努力一并表示感谢。

本书编写水平有限,不当之处敬请指正。

李登新
2017年9月

目 录

第 1 篇 气动雾化以及 NO_x 吸收方法研究

第 1 章 一种气动雾化吸收 NO _x 方法可行性分析	3
1.1 气动雾化可行性研究	3
1.2 气动雾化吸收试验研究	8
1.3 本章小结	30
第 2 章 气动雾化吸收 NO _x 方法研究	31
2.1 气动雾化吸收 NO _x 原理	31
2.2 气动雾化吸收 NO _x 过程分析	32
2.3 气动雾化吸收 NO _x 试验研究	40
2.4 本章小结	48

第 2 篇 PEG 协同膨胀石墨吸附性能研究

第 3 章 膨胀石墨的制备与性能表征	53
3.1 膨胀石墨的制备	53
3.2 膨胀石墨性质分析	62
第 4 章 膨胀石墨吸附的 NO _x 研究	66
4.1 膨胀石墨吸附 NO _x 机理	66
4.2 膨胀石墨吸附动力学分析	67
4.3 正交实验设计	72

4.4	结果分析与讨论	74
第 5 章	PEG 协同膨胀石墨去除 NO _x 的研究	91
5.1	PEG 吸收 NO _x 机理	91
5.2	气液传质模型	92
5.3	实验	94
5.4	实验结果与讨论	95
5.5	本章小结	105
 第 3 篇 不同条件下的 Mn₃O₄/GO 体系催化氧化研究		
第 6 章	Mn ₃ O ₄ /GO 复合催化剂的制备及表征	109
6.1	实验部分	109
6.2	材料测试、表征及分析	112
第 7 章	Mn ₃ O ₄ /GO 体系催化 PMS 氧化 NO 的研究	119
7.1	实验部分	119
7.2	结果与讨论	120
7.3	动力学分析	123
7.4	本章小结	127
第 8 章	不同热解温度的 Mn ₃ O ₄ /GO 体系催化 PMS 氧化 NO 的研究	128
8.1	实验	128
8.2	结果与讨论	129
8.3	动力学分析	132
8.4	本章小结	135
第 9 章	不同热处理时间的 Mn ₃ O ₄ /GO 体系催化 PMS 氧化 NO 的研究	136
9.1	实验部分	136
9.2	结果与讨论	137
9.3	动力学分析	140
9.4	Mn ₃ O ₄ /GO 催化剂稳定性测试	143
9.5	本章小结	144

第 4 篇 NO_x吸收系统在难选冶金提取中的应用研究

第 10 章 硝酸及其氧化物循环氧化高硫高砷金精矿或尾渣预处理及其综合利用	149
10.1 原料	149
10.2 实验装置及预处理步骤	154
10.3 预处理液净化	159
10.4 晶种与铁红制备	159
10.5 质量鉴定	159
10.6 试验结果与讨论	159
10.7 硝酸氧化液的直接净化 ——TBP-MIBK 协同萃取高硫高砷金精矿氧化液中的铁	186
10.8 间歇式稀硝酸催化氧化高硫高砷金精矿动力学	195
10.9 本章小结	207
第 11 章 三相流化床 NO _x 氧化金精矿基础研究	208
11.1 三相流化床中硝酸直接氧化矿物研究	208
11.2 在三相流化床中 NO _x 循环氧化矿物研究	221
11.3 氧化预处理反应装置及工艺设计	231
11.4 氧化尾渣氧化前后组分的微观分析及氧化提金	233
11.5 预处理工艺中催化剂 NO _x 循环的作用及氮的转化平衡	245
11.6 氧化浸金实验	252
11.7 流化床装置与改造	259
第 12 章 高铁催化剂催化氧化高硫高砷金精矿	261
12.1 高铁催化氧化实验研究	261
12.2 臭氧高铁氧化高硫高砷金精矿	265
12.3 臭氧与硫酸亚铁共催化氧化金精矿	269
第 13 章 Fenton 试剂催化氧化高硫高砷金精矿基础研究	275
13.1 试验	275
13.2 反应机理探讨	276
13.3 试验结果与讨论	277

第 14 章 锰系催化剂催化氧化试验.....	288
14.1 Mn ²⁺ 氧化试验与结果.....	288
14.2 Mn ²⁺ 催化臭氧氧化深度预处理氰化尾渣的试验研究.....	303
14.3 Mn ²⁺ /O ₃ 体系浸出氰化尾渣的化学反应过程.....	311
14.4 本章小结.....	321
第 15 章 三相循环流化床中气液固流动特性研究.....	322
15.1 压力信号采集与分析.....	322
15.2 压降与各操作参数之间的关系.....	329
15.3 流化床中氧气在各相间传质研究.....	334
15.4 流体动力学试验.....	335
15.5 气液固三相循环流化床流场模型设计.....	341
15.6 玻璃珠三相流化床流动特性及其数值模拟.....	353
15.7 金矿氰化尾渣三相流化床流动特性及其数值模拟.....	369
15.8 本章小结.....	383
第 16 章 控制系统研究与开发	
——金精矿提金三相循环流化床控制系统的研究与实现.....	384
16.1 引言.....	384
16.2 金精矿提金三相循环流化床的机理分析及控制目标.....	386
16.3 金精矿提金三相循环流化床床层压力系统建模.....	391
16.4 三相循环流化床床压控制器的设计与仿真分析.....	398
16.5 金精矿提金三相循环流化床监控系统的设计与实现.....	409
16.6 控制系统在金精矿提金循环流化床运行中的应用.....	416
参考文献.....	422

第 1 篇

气动雾化以及 NO_x 吸收方法研究

第 1 章 一种气动雾化吸收 NO_x 方法可行性分析

雾化吸收技术主要为液动雾化，而对于气动雾化吸收研究则较少，气动雾化吸收 NO_x 技术主要有 3 个难题：①流化床硝酸氧化尾矿工艺中所用的隔膜式压塑机为脉冲式喷气，是否可以满足雾化要求；②气动雾化吸收 NO_x 的速率是否可以满足流化床硝酸氧化尾矿工艺的要求；③同一台压缩机是否既能满足雾化要求，又可以满足流化床流化的要求。

本章针对这 3 个难题首先从理论、实验方面进行了可行性研究，在此基础上以清水、空气为媒介，测试不同条件下的喷气量与喷液量，探讨喷气量、喷液量与喷管口径、喷气压力、喷雾高度的关系，并计算不同条件下的气液体积比，进一步研究其与各影响因素之间的关系^[24]。

1.1 气动雾化可行性研究

1.1.1 三相流化床工艺运行参数分析

气-液-固三相流化床研究始于 20 世纪 60 年代，由于其具备相间接触面积大、混合均匀、传热传质效果好和温度易于控制等优点而得到了广泛的应用。其工艺如图 1-1 所示。

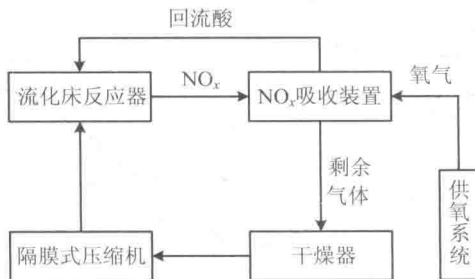


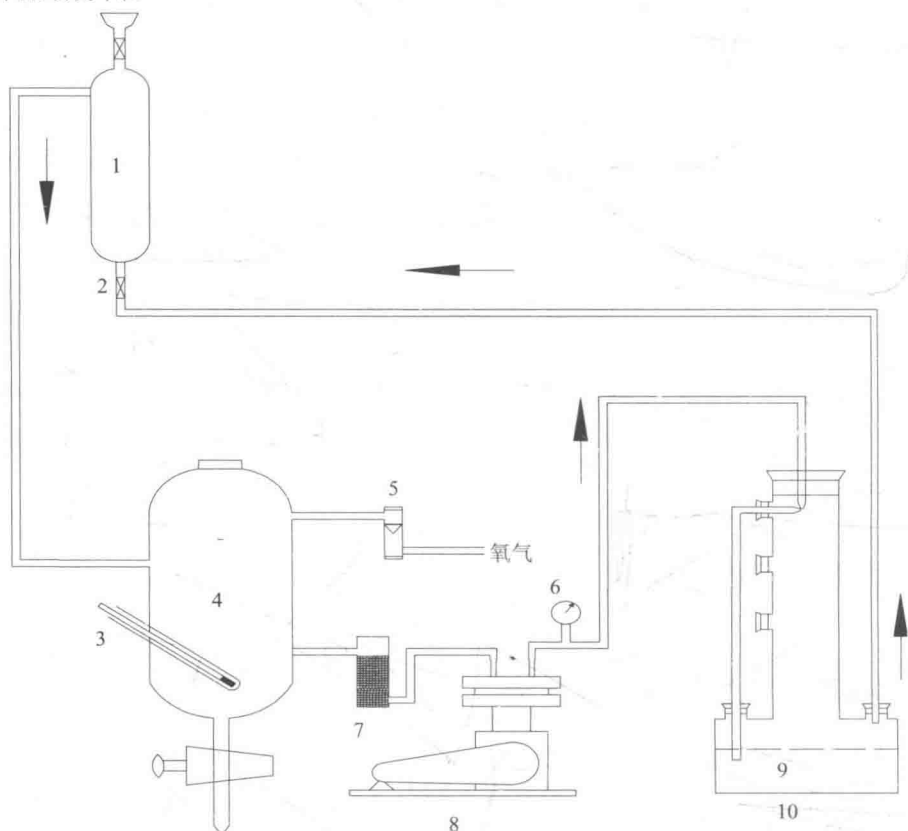
图 1-1 三相流化床中气动雾化吸收 NO_x 工艺路线图

1.1.2 气动雾化与流化床工艺适配性

为了解隔膜式压缩机是否既可以满足喷雾要求，又可以满足流化床的流化要求，特以清水、空气为媒介，以流化床系统的运行工况为实验条件进行模拟。

1.1.2.1 实验步骤

将气动雾化吸收装置按照流化床运行时的状况接入系统，如图 1-2 所示，图中箭头所示为气体流动方向。



1—流化床反应器；2—阀门；3—温度计；4—缓冲罐；5—流量计；6—压力表；

7—干燥塔；8—隔膜式压缩机；9—吸收液；10—气动雾化吸收装置

图 1-2 流化床工艺运行模拟试验图

- 1) 先关闭图中的阀门 2，向流化床反应器中加入 2 L 水，并继续保持进料阀为打开状态；
- 2) 在气动雾化装置上装上 0.8 mm 的喷气管与 0.8 mm 的喷液管，并将喷液管装在 0.74 m 喷雾高度；
- 3) 将气动雾化装置的出气口先与大气连通，启动压缩机，调整喷气管、喷液管位置使其处于喷雾状态；
- 4) 将气动雾化装置出气口与流化床连接，并同时打开图中的阀门 2；
- 5) 调节压缩机的出气阀，使喷气压力分别处于 0.08~0.10 MPa、0.11~0.13 MPa、0.13~0.15 MPa、0.15~0.17 MPa、0.15~0.19 MPa，观察喷雾状况和流化床的流化状态；
- 6) 更换喷气管进行实验：将喷气管口径依次换为 0.5 mm、1.1 mm、1.4 mm 进行实验，

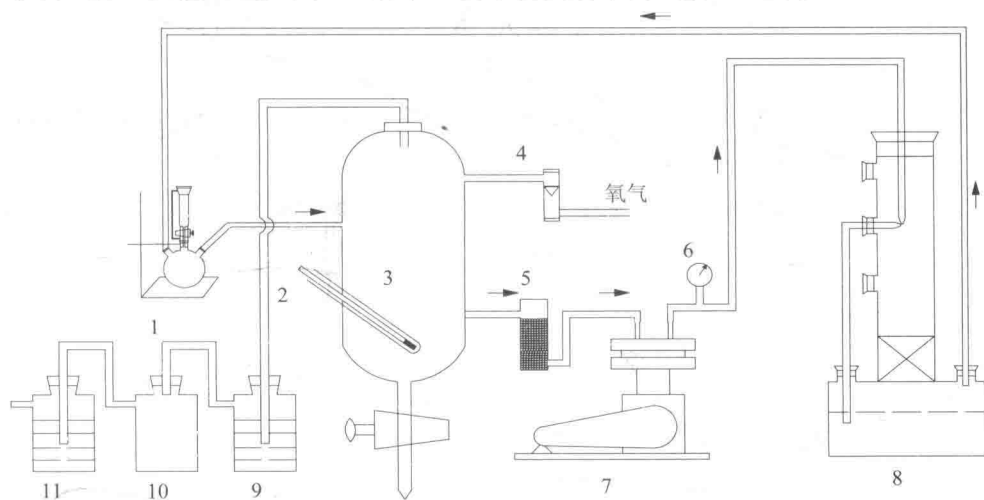
观察是否既可以满足喷雾要求，又可以实现流化床流化要求。

1.1.2.2 实验结论

喷气管口径为 0.5 mm、0.8 mm 时可以在 0.08~0.20 MPa 喷气压力范围内同时实现喷雾和流化床的流化要求，但是喷气管口径为 1.1 mm 时在循环系统下喷气压力最大可以达到 0.06~0.08 MPa，不能很好地满足喷雾要求，喷气管口径为 1.4 mm 时，压缩机可达到的喷气压力更小，不能满足喷雾要求。

1.1.3 NO_x循环吸收模拟试验

三相流化床工艺产生的 NO_x 气体浓度较高，平均为 1.36 mol/h，瞬间产生的 NO_x 浓度可能更高，为了解气动雾化吸收技术能否满足对高浓度 NO_x 的吸收要求，特模拟流化床工艺的循环特性，以亚硝酸钠与硫酸产生的高浓度 NO_x 为媒介，通过气动雾化装置循环吸收进行本次试验，实验工艺如图 1-3 所示，图中箭头所示为气体流动方向。



1—NO_x发生装置；2—温度计；3—缓冲罐；4—流量计；5—干燥塔；6—压力表；

7—隔膜式压缩机；8—气动雾化吸收装置；9—压力指示装置；10—缓冲瓶；11—尾气吸收瓶（NaOH 吸收液）

注：喷气管口径为 0.5 mm，喷液管为 0.8 mm，喷气压力为 0.11~0.13 MPa，喷雾高度为 0.74 m，喷雾装置内吸收液为 3 L 自来水，除雾器为 20 cm 填料高度；NO_x 平均通气量为 2 mol/h，累计通入 5 mol；通 O₂ 量为 25 L/h。

图 1-3 NO_x循环吸收模拟实验工艺图

1.1.3.1 试验测试指标

NO_x 吸收装置在三相流化床中的作用主要有两个：①吸收流化床反应器产生的 NO_x，实现硝酸的再生；②吸收 NO_x，保持系统内压力基本为常压状态。因此，本次实验的测试

指标主要有两个:

1) 在保持系统内为常压的状态下, 比较实际通氧量与理论通氧量的大小, 两者越接近代表被吸收的 NO_x 越多, 即吸收效果越好;

2) 测试喷雾装置中吸收液的酸度, 了解其随时间的变化规律, 以及最终的吸收效果。

1.1.3.2 实验步骤

1) 在图 1-3 中的 NO_x 发生器中加入亚硝酸钠, 滴管内加入硫酸, 在喷雾装置内加入吸收液;

2) 将 NO_x 发生器的排气管先与大气相通, 然后打开空气压缩机, 调整好喷气管、喷液管角度, 使其处于喷雾状态;

3) 将 NO_x 排气管与 NO_x 发生器连接, 查看压力指示装置是否有倒吸现象; 若发生倒吸, 则打开通氧系统, 保持系统内呈常压状态, 待系统内压力稳定时, 检查系统的气密性, 保证系统各接口部位不漏气;

4) 系统的气密性检查完毕后, 开始向三口烧瓶中滴加硫酸, 以 2 滴/s 的速度滴加, 并以 25 L/h 的速度开始通氧;

5) 随时观察压力指示装置, 调整通氧量, 保证系统内处于常压状态, 每 30 min 从喷雾装置中取 5 mL 吸收液, 利用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液测试其酸度;

6) 待反应装置内反应停止时, 继续运行, 直到缓冲罐颜色变白为止, 本次实验共运行 4.5 h。

1.1.3.3 实验结果与讨论

(1) 通氧量

实验中记录了每段时间的通氧量, 如表 1-1 所示, 其中每个时间节点下所对应的通氧量代表该时间节点与下一个时间节点之间的通氧速度。

表 1-1 通氧量

时间节点/min	0	$3\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{3}$	$6\frac{5}{6}$	8	$8\frac{7}{12}$	9	10
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	20	30	35	25	30	0	25	50
两个节点之间的通氧量/L	-1.167	0.917	0.583	0.903	0.293	0	0.417	1.111
时间节点/min	$11\frac{1}{3}$	$12\frac{1}{6}$	$15\frac{5}{6}$	$16\frac{1}{6}$	$18\frac{1}{3}$	22	$26\frac{1}{3}$	28
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	100	30	0	20	0	15	20	30
两个节点之间的通氧量/L	1.389	1.833	0	0.722	0	1.083	0.694	2

时间节点/min	32	$33\frac{2}{3}$	36	$40\frac{5}{6}$	$48\frac{2}{3}$	50	$55\frac{1}{2}$	64
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	20	30	32	18	0	10	18	30
两个节点之间的通氧量/L	0.556	1.167	2.578	2.35	0	0.917	2.55	3
时间节点/min	70	$74\frac{2}{3}$	$77\frac{5}{6}$	$83\frac{1}{6}$	91	104	109	110
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	50	30	10	18	15	28	0	28
两个节点之间的通氧量/L	3.333	1.583	0.889	2.35	3.25	2.083	0	2.333
时间节点/min	115	119	128	134	139	145	149	158
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	24	35	25	30	22	25	20	18
两个节点之间的通氧量/L	2.333	3.75	1.25	2.5	2.2	1.667	3	5.1
时间节点/min	175	186	194	200	220	230	235	240
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	20	25	22	20	16	18	15	10
两个节点之间的通氧量/L	3.667	3.333	2.2	6.667	2.667	4.5	1.25	1.167
时间节点/min	250	270						
两个节点之间的通氧速率/(L/h)	5	0						
两个节点之间的通氧量/L	1.667							

经计算, 4.5 h 内累计通氧量为 90.969 L。

NO 是通过亚硝酸钠与硫酸反应产生的, 本次实验其配比为 345 g 亚硝酸钠加 500 ml 的硫酸(硫酸与水的体积比为 1:1)。理论上可以产生 5 mol 的 NO, 分 5 次加料, 每 30 min 加一次料, 每次加料时间控制在 15~20 min。滴加硫酸的速度为 2 滴/s, 相当于 30 min 向装置通入 1 mol NO, 2.5 h 通入 5 mol NO。理论上将 4.761 9 mol NO 完全变为硝酸大约需要 80 L 氧气, 本实验中 NO 含量为 5 mol, 理论上将其完全变为酸大约需要 85 L 氧气, 实验结果与理论消耗氧气量接近, 这就证明吸收状态良好, 气动雾化吸收装置可以满足流化床内接近常压或微负压的要求。

(2) 吸收液中的酸度

每 30 min 从喷雾装置取 5 mL 样, 加入 20 mL 蒸馏水, 以酚酞为指示剂, 用配制的 NaOH 标准液 (0.100 5 mol/L) 进行滴定, 实验结果如表 1-2 所示。