

O₃ 气相氧化-液相吸收法 脱除烟道气中 NO 的中试实验研究

孙涛略,程刘备,王建英*,胡永琪

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北 石家庄 050018)

摘要:针对烟道气中低浓度 NO 难以脱除的特点,采用臭氧氧化-液相吸收的工艺进行脱硝中试实验研究,利用 O₃ 的强氧化性特点,将 NO 氧化为易溶于水的 NO₂,在鼓泡塔中用吸收液进行吸收反应。考察了烟道气的氧含量、吸收液的 pH 及吸收温度等条件对 NO 吸收效率的影响。实验结果表明,O₃ 停留时间对 NO 的氧化率影响不大;当 $n(\text{O}_3)/n(\text{NO}) = 0.7$ 时,NO 的氧化率可达 83%;在通入 O₃ 的条件下,烟道气的含氧量对 NO 的氧化率影响不大;当进气量为 0.5 m³/h,脱硝效率可达 81%;碱性环境中,吸收液的 pH 适宜维持在 8;在 20~70℃ 温度范围内,吸收液的温度对脱硝效率影响较小。

关键词:烟道气;NO;臭氧氧化;脱硝

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)09-0175-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.041

Pilot experimental research for removal of NO in flue gas by ozone gaseous phase oxidation-liquid phase absorption

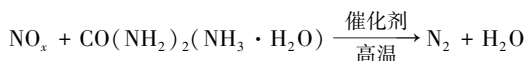
SUN Tao-lve, CHENG Liu-bei, WANG Jian-ying*, HU Yong-qi

(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology,
Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: In the light of difficulty to remove low concentration NO in flue gas, through laboratory simulation of flue gas, the process of ozone oxidization-liquid phase absorption is used to carry out pilot experimental study for denitration. By means of strong oxidation of ozone, NO is oxidized into water soluble NO₂ that reacts with absorption solution in the bubble reactor. The influences of oxygen content in flue gas, ozone concentration, pH of absorption solution and reaction temperature on the recovery rate of NO are investigated. The pilot results show that the residence time of ozone has a little influence on the oxidation of NO. When $n(\text{O}_3)/n(\text{NO}) = 0.7$, 83% of NO can be oxidized into NO₂. The oxygen content in flue gas influences the oxidation of NO slightly when ozone is fed. When the entry rate of flue gas is 0.5 m³/h, the NO removal efficiency can reach 81%. The optimum pH for absorption solution is 8. The temperature of absorption solution in the range from 20℃ to 70℃ has a slight influence on the removal of NO.

Key words: flue gas; NO; ozonation; denitration

我国是以煤为主要能源的国家,随着经济的快速发展,由燃煤产生的 NO_x、SO₂ 也在逐年增加,对生态环境带来极大的危害^[1-2]。近年来,我国的二氧化硫排放量有所下降,但氮氧化物排放量却在迅速上升^[3],因此 NO_x 也是我国“十二五”计划中重点降低排放量的污染性气体之一。在工业上,应用最为广泛的是 SCR 与 SCR-SNCR 联合脱硝,脱硝效率可达 80%~90%^[4],反应原理为^[5]:



采用还原法脱硝,对反应的温度要求严格,在 SCR 法脱硝中,烟气温度需要维持在 320~400℃,温

度过高会影响催化剂的反应活性,温度降低, NH₃ 与 SO₃ 和 H₂O 反应生成 NH₄HSO₄, 从而堵塞催化剂通道。对于 SNCR 反应,反应温度需严格控制在 900~1 100℃,反应温度低于 900℃ 时,反应不完全,反应温度超过 1 100℃ 时, NH₃ 会被氧化成 NO, 从而造成 NO_x 排放浓度增加^[6-8]。SCR 或 SNCR 法脱硝反应后 NO_x 均生成 N₂, 也未能实现 NO_x 的资源化利用。而对于焦化厂尾气,排烟温度较低^[9](180~280℃), 难以达到 SCR 催化剂的起活温度。在工业现有的新型氧化脱硝的方法主要有电子束法和液体吸收法,电子束法通过用电子束照射烟气,生成强氧化基团,将 NO 氧化为 NO_x, 但电子束法需要昂贵的

收稿日期:2017-02-14

作者简介:孙涛略(1989-),男,硕士生;王建英(1973-),女,博士,教授,研究方向为离子液体在脱硫方面的应用,通讯联系人,0311-81668387, 358203308@qq.com。

电子加速器,脱硝效率仅为 70%左右^[10-11],工业现有的液体吸收法通过氧化剂将 NO 氧化为 NO₂,再用液体吸收剂吸收,但脱硝效率较低,仅为 60%,且副产物不易处理^[12]。本研究主要是采用 O₃ 将 NO 氧化为易溶于水的高价氧化物^[13],用吸收剂对烟道气中的 NO_x 进行吸收,同时向吸收剂中加入氨水,得到硝酸铵产物^[14]。这样既减轻了环境污染,又实现了对 NO_x 的资源化利用,符合我国节约资源和保护环境基本国策。

1 实验装置和实验条件

实验装置如图 1 所示,主要有配气罐、供气管路、流量计、鼓风机、循环泵、加热装置、臭氧发生器以及烟气检测装置。N₂、O₂、NO 气体按一定比例分别通入装有填料的混合罐 1 中混合后配制模拟烟道气后通入混合罐 2,在混合罐 2 中通入臭氧;反应器通过转子流量计进入鼓风机与吸收液反应,吸收液的温度由加热装置来控制,吸收液通过循环泵循环来保持吸收系统的 pH 及温度均匀。吸收液的 pH 采用 pH 计(上海阔思电子有限公司)进行实时在线检测。烟气的测量采用 NOVA PLUS 烟气分析仪(北京世纪恒信科技发展有限公司)进行分析。并采用水冷型臭氧机(青岛维斯特电子净化

设备有限公司)来产生臭氧。模拟烟道气的流量为 0.8 m³/h,NO 的进口浓度为 150×10⁻⁶,O₂ 含量为 5%。

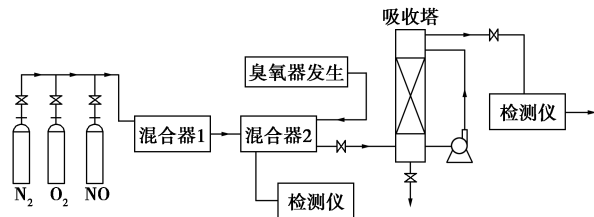


图 1 实验装置图

本文中定义 NO 的氧化率为:

$$\eta_1 = C_{\text{NO}_2} / C_{\text{NO}_x}$$

NO 的吸收效率为:

$$\eta_2 = 1 - C_{\text{out,NO}_x} / C_{\text{in,NO}_x}$$

2 结果与讨论

2.1 NO 氧化的影响因素

2.1.1 臭氧停留时间对 NO 氧化率的影响

本实验考察 O₃ 与 NO 的接触时间对 NO 氧化率的影响,通过改变 O₃ 在混合罐中的停留时间分别为 1、1.4、2、4 s。NO 的进口浓度为 150×10⁻⁶,氧气含量为 5%,模拟烟道气的进气量为 0.8 m³/h。实验结果如图 2 所示。

组对,局部热处理,设备制造难度最大。这 2 台塔设备现场安装塔板和内件。

3 结语

通过神华 3 套烯烃分离装置关键塔设备对比分析,可以看出各自的特点、技术优势和不足,在大型煤制烯烃项目中,选用鲁玛斯、KBR、惠生烯烃分离技术都有成熟的成功运行经验,风险都较小。在烯烃分离技术选择阶段,建议借鉴已有装置成功运行经验,根据装置规模、建设地点以及运输条件等,尽量减少大型塔设备现场制造以降低设备造价,合理选择烯烃分离技术。

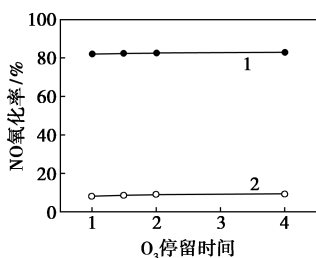
参考文献

- [1] 李立新,倪进方,李延生.甲醇制烯烃分离技术进展及评述[J].化工进展,2008,(9):1332-1335.
- [2] 吴秀章.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014:181-271.
- [3] 刘洪亮.减少烯烃分离装置开工损失的措施[J].内蒙古石油化工,2014,(15):79-82.■

(上接第 174 页)

输到项目现场,现场组焊,现场工作量较少,塔板、填料和内件现场安装。

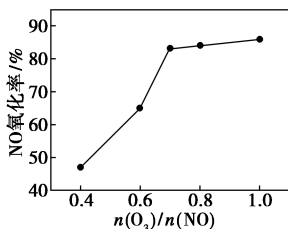
第一丙烯精馏塔工作压力为 1.980(顶部)/2.027(底部) MPa,工作温度为 52.4(顶部)/60.7(底部)℃,设计压力为 2.38 MPa,设计温度为 -20~90℃,盛装的介质为丙烯、丙烷,设备内径为 6 200 mm,切线高为 44 600 mm,筒体壁厚为 48 mm,设备总高约为 58.3 m,属于三类压力容器,需要整体焊后热处理,设备净重约为 439 t;第二丙烯精馏塔工作压力为 1.846(顶部)/1.979(底部) MPa,工作温度为 47.1(顶部)/52.3(底部)℃,设计压力为 2.21 MPa,设计温度为 -20~90℃,盛装的介质为丙烯、丙烷,设备内径为 7 500 mm,切线高为 98 250 mm,筒体壁厚为 56、60 mm,设备总高约为 112 m,属于三类压力容器,需要整体焊后热处理,设备净重约为 1 218 t。上述 2 台设备直径和长度超限,筒体现场卷制,现场分段热处理,现场组焊。第二丙烯精馏塔总高超过 110 m,需现场分 2 段空中

1—加 O_3 ; 2—不加 O_3 图2 O_3 停留时间对 NO 氧化率的影响

由图2可知,没有臭氧存在时,模拟烟道气在氧气含量为5%,停留时间在1~4 s时, NO 的氧化率仅为10%左右。当加入臭氧后, NO 的氧化率达到80%以上,但在一定的时间范围内,随着臭氧停留时间的增长, NO 的氧化率并无明显的增加,即 NO 的氧化是一个快速反应。该结论与文献[1]结果相似。

2.1.2 $n(O_3)/n(NO_x)$ 对 NO 氧化率的影响

本组实验改变 O_3 与 NO 气体的摩尔比来探讨其对脱硝效率的影响。气体组成为 NO 的进口浓度为 150×10^{-6} , 氧气含量为 5%, 进气量为 $0.8 \text{ m}^3/\text{h}$, $n(O_3)/n(NO)$ 为 0.5~1。实验结果如图3所示。

图3 臭氧加入量对 NO 氧化率的影响

由图3结果可以看出,在催化剂的作用下,当 $n(O_3)/n(NO) = 0.5 \sim 0.7$ 时, NO 的氧化率随着臭氧的加入量增加而快速增加,当 $n(O_3)/n(NO) = 0.7$ 时, NO 的氧化率可达83%。当 $n(O_3)/n(NO) > 0.7$ 时, NO 的氧化率随臭氧加入增加量较小。因在实际生产中, O_3 的通入量将直接决定生产成本,因此,综合考虑对臭氧的利用率及实际生产成本,选择 O_3 与 NO 的最佳摩尔比为 $n(O_3)/n(NO) = 0.7$ 。

2.1.3 烟气氧含量对 NO 氧化率的影响

采用氧化法脱硝,主要是通过将 NO 氧化为易溶于水的高价氧化物,从而实现脱硝的目的。本组实验通过改变模拟烟道气的含氧量(3%~15%),探究在通入臭氧的条件下,氧气含量对 NO 氧化率的影响。 NO 的进口浓度为 150×10^{-6} , $n(O_3)/n(NO) = 0.7$ 。实验结果如图4所示。

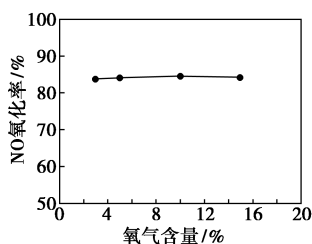


图4 烟气含氧量对脱硝效率的影响

由实验结果可以看出,在 $n(O_3)/n(NO) = 0.7$ 时,当烟气 O_2 含量为 3%~15% 时, NO 的氧化率可达 84%,且随氧含量变化的波动较小,即在通入臭氧的条件下,烟道气的含氧量对 NO 的氧化率并无明显的影响。

2.2 工艺条件对脱硝效率的影响

2.2.1 空塔气速对脱硝效率的影响(因为条件是空塔气速,后面烟气通入量都改为空塔气速)

本组实验通过改变烟气的通入量 $0.2 \sim 0.8 \text{ m}^3/\text{h}$, 探究烟气的气流量对脱硝效率的影响。 NO 的进口浓度为 150×10^{-6} , 氧气含量为 5%, $n(O_3)/n(NO) = 0.7$ 。实验结果如图5所示。

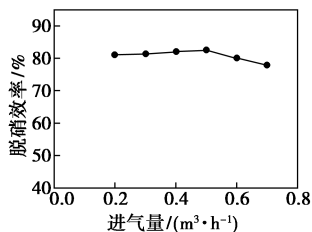


图5 烟气量对脱硝效率的影响

由图5可以看出,在通气量为 $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,随着烟气通入量的增加,脱硝效率维持在 81%,随着烟气量进一步增加, NO_x 的吸收效率降低,因为在气量较小的时候,气液接触时间较长,可以对 NO 进行多次氧化和吸收,当气量较大时,单位时间内通入的 NO_x 增多,气液接触时间较短,使得吸收 NO_x 反应未能充分反应,进而导致脱硝效率降低。

2.2.2 pH 对脱硝效率的影响

由于 NO_x 为酸性气体,因此本组实验通过改变吸收液的 pH 来探讨 pH 对脱硝效果的影响。 NO 的进口浓度为 150×10^{-6} , 氧气含量为 5%, $n(O_3)/n(NO) = 0.7$, 进气量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。实验结果如图6所示。

由图6的实验结果可以看出,脱硝效率随着 pH 的增加而增大,而当吸收液 $\text{pH} > 9$ 时,氨的逃逸现象较明显。因此在碱性环境中,吸收液的 pH 宜维持到 8,脱硝效率可达 78%。研究吸收液的 pH 对脱硝

效率的影响具有重大意义。在还原法脱硝中,采用 SNCR-SCR 联合脱硝来防止氨的逃逸现象,在氧化法脱硝中,可以采用多级吸收段的方法,通过调节不同吸收段的 pH 来解决氨逃逸问题。

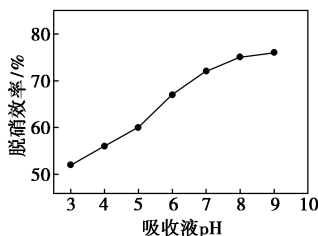


图 6 吸收液 pH 对脱硝效率的影响

2.2.3 温度对脱硝效率的影响

本组实验通过改变吸收液的温度 (20~70℃), 探究吸收液的温度对脱硝效果的影响。NO 的进口浓度为 150×10^{-6} , 氧气含量为 5%, $n(\text{O}_3)/n(\text{NO}) = 0.7$, 吸收液 pH = 8, 进气量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。实验结果如图 7 所示。

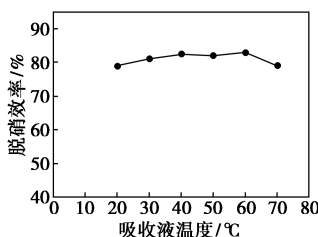


图 7 吸收液温度对脱硝效率的影响

由图 7 的实验结果可以看出,在 20~70℃ 温度范围内,脱硝效率可达 82%,随温度的增加,脱硝效率变化较小。虽升高温度有利于反应速率的增加,但 NO 的溶解度也会降低,同时 20~70℃ 温度范围内,臭氧自身的分解速度远小于其与 NO 的反应速度^[15-17],因此,在 20~70℃ 温度范围内,吸收液的温度对脱硝结果影响较小。

3 结论

本研究采用臭氧氧化-液相吸收的工艺进行脱硝中试实验研究,在 O_3 的作用下,将 NO 氧化为易溶于水的 NO_2 后进行吸收。系统考察了 O_3 对 NO 氧化的氧化率及烟道气的氧含量、吸收液的 pH 及吸收温度等条件对 NO 吸收效率的影响,结论如下。

(1) NO 是一个快速氧化的过程,在 1~4 s 的停留时间内, O_3 与 NO 接触时间对 NO 的氧化率无太大影响。NO 的氧化率随着 O_3 加入量的增加而增加,当 $n(\text{O}_3)/n(\text{NO}) = 0.7$ 时,NO 的氧化率可达

83%,继续提高 O_3 的含量,NO 的氧化率增长趋势变缓,对 O_3 的有效利用率降低。在通入 O_3 的条件下,烟道气的含氧量(3%~10%)变化对 NO 的氧化率影响较小。

(2) NO_2 可与水反应生成 HNO_3 , 烟气流速会影响吸收反应的速度,当进气量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$, 脱硝效率可达 81%, 当气速进一步增大时,气体在塔中的停留时间变短,影响对 NO 的二次氧化和吸收,使脱硝效率降低。由于 NO_x 为酸性气体,吸收液的 pH 维持在 8 较适宜。当吸收液的温度在 20~70℃, 温度变化对脱硝效率影响较小。

参考文献

- [1] 郭少鹏.湿式氨法烟气脱硫及结合臭氧氧化实现同时脱硫脱硝的研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [2] 马双忱,苏敏,马京香,等.臭氧同时脱硫脱硝技术研究进展[J].中国环保产业,2009,(4):29-31,34.
- [3] 刘大钧,魏有权,杨丽琴.我国钢铁生产企业氮氧化物减排形势研究[J].环境工程,2012,(5):118-123,126.
- [4] 赵娟,阮海腾,端午祥. NO_x 排放控制技术的发展与比较[J].工业炉,2015,(3):16-20.
- [5] 张佳.臭氧氧化法结合钠法吸收同时脱硫脱硝研究[D].上海:华东理工大学,2014.
- [6] 康征,孟凡宁,杨栩.催化烟气脱硫脱硝现状与发展[J].辽宁化工,2015,(2):158-160.
- [7] 李肇全.工业脱硫脱硝技术[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [8] 刘志龙.臭氧氧化法烟气脱硝初步研究[J].炼油技术与工程,2012,(9):23-25.
- [9] 孟秀芳.焦炉烟道气余热利用技术研究[D].天津:天津大学,2013.
- [10] 赵君科,王保健,任先文,等.脉冲电晕等离子体烟气脱硫工业试验研究[J].中国工程科学,2002,(2):74-78.
- [11] 聂成肖.液相氧化同时脱硫脱硝技术研究[D].长沙:中南大学,2014.
- [12] 肖灵.氧化结合钙基湿法脱除 NO_x 的工艺研究[D].杭州:浙江大学,2011.
- [13] Fu Y, Diwekar U M. Cost effective environmental control technology for utility[J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8(2): 173-196.
- [14] 周杨,李彩亭,喻明娥,等.臭氧应用于烟气净化的研究进展[J].环境化学,2015,(6):1116-1126.
- [15] 张瑞.臭氧预氧化采用钙法烟气同步脱硫脱硝的研究[D].上海:华东理工大学,2014.
- [16] 陈昕.臭氧氧化-钙法吸收同时脱硫脱硝的试验研究[J].大氮肥,2014,(5):336-339.
- [17] 苏敏.臭氧高级氧化技术同时脱硫脱硝的实验研究[D].保定:华北电力大学(河北),2010. ■