

臭氧法脱硫脱硝工艺设计

路平,王玉爽,黄志伟,仇汝臣*

(青岛科技大学化工学院,山东 青岛 266042)

摘要:利用臭氧来进行氮氧化物和硫氧化物的氧化,之后采用水作为吸收剂,由于二氧化氮和二氧化硫可以溶于水,二氧化氮和二氧化硫就溶解在水中随着吸收液被脱出。利用 Aspen Plus 流程模拟软件对该工艺进行了模拟,并对过程进行优化,最终确定最优操作条件。 NO_x 脱除率达到 90% 以上, SO_2 脱除率达到 95% 以上。

关键词:烟气;臭氧;脱硫;脱硝;Aspen Plus;吸收

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0171-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.042

Process design of ozone desulfurization and denitrification

LU Ping, WANG Yu-shuang, HUANG Zhi-wei, QIU Ru-chen*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Oxidation of nitrogen oxides and sulfur oxides with ozone is carried out, which is followed by the use of water as an absorbent. Since sulfur dioxide and nitrogen dioxide have good solubility in water, sulfur dioxide and nitrogen dioxide dissolve in water and can be removed with the removal of absorption agent. The process is simulated by Aspen Plus. The optimal operating conditions are also determined. NO_x and SO_2 removal efficiency can reach more than 90% and 95%, respectively.

Key words: flue gas; ozone; desulfurization; denitrification; Aspen Plus; absorption

最近几年来,我国的综合国力飞快提升,经济迅速增长,对于电力的需求持续增加。在 2009 年全国氮氧化物(NO_x) 排出总量为 1 692.7 万 t, 电力行业排放量大约占据我国总体排放总量的 49%; 2009 年我国总体的 SO_2 排出总量为 2 214.4 万 t, 其中电力行业进行排放的二氧化硫(SO_2) 的量大约达到了我国总体排出总量的 46.4%^[1-2]。烟气中的 SO_2 、 NO_x 给地球的生态环境带来了十分严重的破坏,随着最新污染物排放标准的颁布,对烟气进行脱硫脱硝净化工艺的研究显得越来越重要和紧迫。

目前国内外主要的脱硫脱硝技术主要有 Wet-FGD + SCR 相互组合技术、高能辐射化学法、固体吸附/再生法、电化学法、液膜法等^[3]。与传统脱硫脱硝技术相比,新型脱硫脱硝技术具有以下优点:①占地面积小;②设备费用较低;③节约能源;④提高烟气处理效率^[4]。

本文中选择的工艺是臭氧氧化结合水吸收尾气的工艺,分析影响烟气脱除的各种因素,并利用 Aspen Plus^[5-6] 流程模拟软件对全流程进行了模拟,并对相关的参数进行了优化。

1 臭氧法脱硫脱硝工艺方法

利用臭氧的强氧化性,将几乎不溶于水的一氧化氮氧化为易溶于水的二氧化氮,臭氧的强氧化性

还会将一部分的二氧化硫氧化,但是氧化的量不多,接着将氧化后的烟气送入洗涤塔中进行吸收脱除,将烟气中易溶于水的物质几乎吸收脱除掉。

利用 Aspen 模拟软件对烟气脱硫脱硝工艺进行理论计算和流程模拟,主要研究臭氧法脱硫脱硝工艺流程并选取工艺过程模拟,其次探讨臭氧法脱硫脱硝氧化与吸收流程中吸收塔的吸收液的温度、压力,待吸收烟气的温度与压力对吸收结果的影响。对系统进行优化,通过分析、归纳和总结,建立合理的生产工艺流程;分析吸收塔的一些相关参数对氮氧化物,硫氧化物吸收的效果、消耗的能量、设备经济性关系,以此完成现有工艺流程及对操作参数进行模拟和优化,设计出来在最优条件下的操作。

设计规模为 1 000 m^3/h 烟气脱硫脱硝,烟气组成见表 1。

表 1 原料规格 %

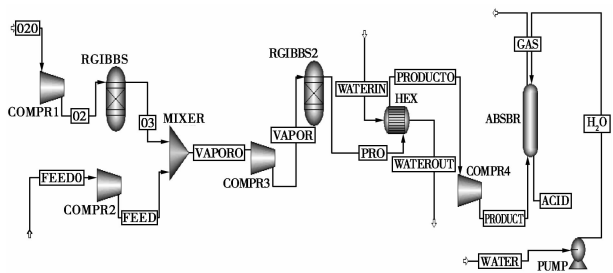
原料组成	二氧化硫	水	氮气	二氧化碳	氧气	氮氧化物
质量分数	0.06	8.6	73.83	13.54	3.92	0.05

2 工艺设计

2.1 工艺模拟流程图

根据臭氧法脱硫脱硝工艺方法的特点,利用

Aspen 模拟软件进行模拟,具体的工艺模拟流程如图 1 所示。



RGIBBS—臭氧反应器; MIXER—混合器;
RGIBBS2—臭氧氧化硫、硝反应器; HEX—换热器;
ABSBR—填料吸收塔; PUMP—泵; COMPR—压缩机

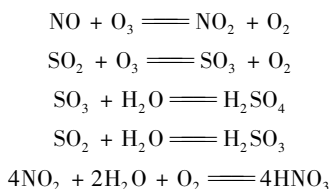
图 1 工艺流程图

2.2 氧气制备臭氧工艺

氧气制备臭氧是在放电的情况下进行,因此制备成本昂贵^[7]。臭氧的制备成本是制约整个工艺过程生产的关键要素^[8]。因此需要研究新的工艺来降低臭氧的生产成本,以此来降低整个工艺的经济费用。

2.3 高级氧化法臭氧氧化一氧化氮二氧化硫工艺

先将二氧化碳等气体脱出后,进行下一步脱出氮化合物和硫化合物^[9]。臭氧与烟气一起通入混合器完成混合缓冲后一起通进反应器,完成下面的一连串反应:



臭氧氧化一氧化氮和少量的二氧化硫后,反应生成二氧化氮、三氧化硫,接着随着反应后的烟气一起出塔进入换热器进行换热。

2.4 换热工艺

反应完后的烟气(接近于反应器温度)进入换热器,利用 15℃ 的水进行换热,过程结束之后水的温度变成约为 39℃,出换热器的烟气低至 20℃,冷物质水通过管程,热物质烟气通过壳程来进行热量的交换。

2.5 吸收塔中吸收液吸收二氧化氮和二氧化硫工艺

在进行吸收液的选择时,充分考虑了吸收液的各种相关的特性包括价格等因素^[10],氢氧化钠与氢氧化钙的吸收效果与水相比较好一点,但价格高于

水,且当氢氧化钠、氢氧化钙将烟气中的二氧化硫、二氧化氮吸收后由于吸收剂价格较昂贵,利用价值高,因此还需要接着进行吸收液的解析,解析出来氢氧化钠与氢氧化钙,从而增加设备费用与操作费用^[11],而选择水作为吸收剂,最终吸收下来的吸收液作为废酸,仍然可以拥有其他的用处,比如说碱性气体的吸收等^[12]。所以最终选择吸收塔中利用水作为吸收液进行烟气中二氧化硫、二氧化氮的吸收。

3 工艺流程优化

3.1 吸收液温度对脱除效率的影响

由图 2 中可以看出,逐渐升高吸收液的温度,出塔气体中二氧化氮与二氧化硫的浓度逐渐增加,吸收效果变小,这是由于降低吸收温度有助于吸收过程的进行。因此吸收液的温度选择在 25℃。

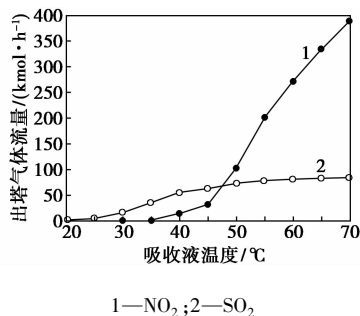


图 2 吸收液温度与吸收结果的关系

3.2 吸收液流量对脱除效率的影响

由图 3 可以看出,随着吸收液的流量增大,最终二氧化氮与二氧化硫的浓度逐渐减小,随着流量的进一步增大,二氧化氮与二氧化硫的浓度减小不是非常明显。对于 NO_x 来说,把新建的和现有的燃煤锅炉污染物排出量的上限控制到 100 mg/m³^[13];对于 SO₂ 来说,所有的燃煤锅炉污染物排出量分别控制为 100 mg/m³ 和 200 mg/m³ 以下^[14];由此依据最终选择吸收液的流量为 140 kmol/h。

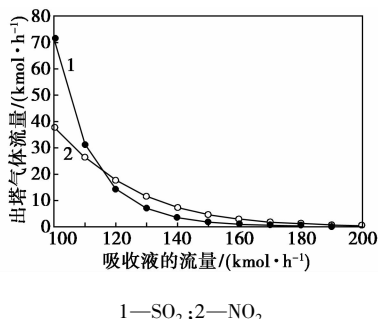


图 3 吸收液流量与吸收结果的关系

3.3 反应器温度对反应结果的影响

由图4中可以看出,随着反应器温度的变化,在300℃之前,二氧化氮和三氧化硫的流量基本不变;而300℃后,二氧化氮的流量逐渐增加,三氧化硫的流量逐渐减小。因此选择反应器温度为300℃。

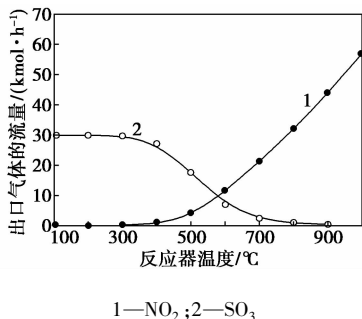


图4 反应器温度与反应结果的关系

3.4 入口烟气流量与反应结果的关系

由图5中可以看出,随着入口烟气流量的逐渐增加,二氧化氮的流量逐渐增加,三氧化硫的流量也在逐渐增加。

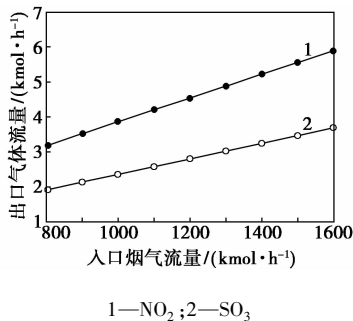


图5 入口烟气流量与反应结果的关系

3.5 塔板数优化

由图6可知,随塔板数的增加,出塔气体中NO_x与SO_x的流量逐渐减小,而当塔板数达到10以上时其值变化缓慢,因此可以确定填料吸收塔的最佳理论板数为10块。

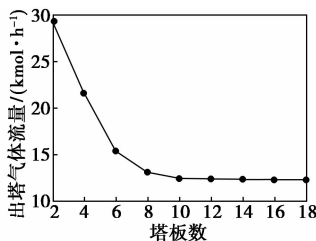


图6 出塔气体流量随塔板数的变化

3.6 塔内温度分布

图7中横坐标为吸收塔塔板数,纵坐标为吸收塔各塔板的温度。从图7中可以看出,从第1块塔

板到第10块塔板,温度呈现逐渐降低的趋势。

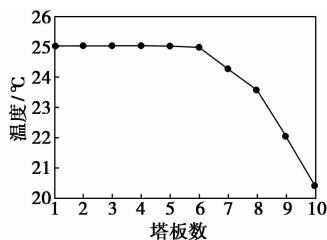


图7 塔内温度分布曲线

3.7 进料中NO浓度变化对脱除效率的影响

图8中横坐标为一氧化氮的质量流量变化,纵坐标为出塔气体中二氧化氮与二氧化硫浓度的变化。由图8中可以看出,随着一氧化氮流量的增加,二氧化氮的吸收效果降低,同时二氧化硫的吸收效果也在降低。因为二氧化氮的浓度增加后而水的流量是固定不变的,随着二氧化氮的浓度升高,吸收效果逐渐降低,从而造成了出塔气体中的二氧化硫、二氧化氮浓度升高。

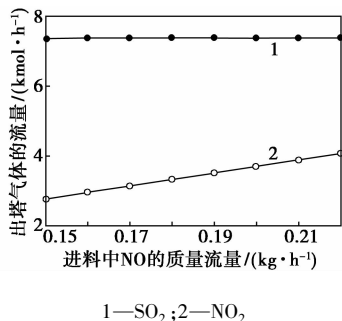


图8 进料中一氧化氮流量变化与吸收结果的关系

3.8 进料中SO₂流量变化对脱除效率的影响

图9中横坐标为二氧化硫的浓度变化,纵坐标为出塔气体中二氧化氮与二氧化硫浓度的变化。由图9中可以看出,随着二氧化硫浓度的增加,二氧化

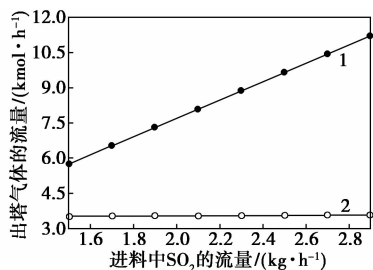


图9 进料中二氧化硫流量变化与吸收结果的关系

硫的吸收效果降低,同时二氧化氮的吸收效果也在降低。因为二氧化硫的浓度增加后而水的流量是固定不变的,随着二氧化硫、二氧化氮浓度的升高,吸收效果逐渐降低,从而造成了出塔气体中的二氧化硫、二氧化氮的浓度升高。

4 结果分析

整体物料衡算见表 2。

表 2 整体物料衡算表

物料	进			出		
	氧气	进料	进水量	酸	气体	出水量
摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)						
O ₂	0.02	0	0	0	0.0073	0
O ₃	0	0	0	0.00023	0.0057	0
NO	0	0.0064	0	0	0.00051	0
NO ₂	0	0	0	0.00586	0	0
SO ₂	0	0.0298	0	0.0276	0.00074	0
SO ₃	0	0	0	0.00149	0	0
H ₂ O	0	0	111	139.074	0.926	111.02
N ₂	0	28.387	0	0.143	28.244	0
总流量/(kg·h ⁻¹)	0.64	797.33	2000	2511.64	808.471	2000
温度/℃	25	150	15	20.414	25.024	39.943
压力/MPa	0.1	0.11	0.1	0.1	0.11	0.1
Average MW	32	28.052	18.02	18.037	27.702	18.015

由表 2 可以计算得到:

NO_x 脱除率为:

$$(0.0064 - 0.00051) / 0.0064 = 92\%$$

SO₂ 脱除率为:

$$(0.0298 - 0.00074) / 0.0298 = 97.5\%$$

利用 Aspen Plus 模拟软件对整个流程进行模拟分析,经过模拟计算,在此流程中 $n(\text{O}_3)/n(\text{NO}) = 2$,臭氧发生器的温度控制在 25℃,进料烟气的温度控制在 150℃,吸收塔的温度控制在 20℃,压力为 0.1 MPa,塔高 9.05 m,水的流量调控在 140 kmol/h。换热器换热面积 1.143 m²,管长 5.5 m,用于换热的水温为 15℃,计算得出用水量 1 828.6 kg/h。

5 结论

采用臭氧法脱硫脱硝工艺对烟气进行脱硫及脱

硝,并且探索了影响该工艺的各种因素,并运用 Aspen Plus 模拟软件对该工艺进行流程模拟及优化,得出最优条件下的操作参数。

臭氧法脱硫脱硝工艺的脱硫效率达到 92%,脱硝效率达到 97.5%,符合设计的要求。

参考文献

- [1] 杨玲,李建军,尹华强. 具有发展前景的烟气同步脱硫脱硝技术 [A]. 中国环境科学学会. 2012 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷)[C]. 中国环境科学学会,2012:2153-2157.
- [2] 王维竹,郭家秀,孙明超,等. 活性炭法烟气脱硫技术应用研究进展 [A]. 中国环境科学学会. 2012 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷)[C]. 中国环境科学学会,2012:2182-2190.
- [3] 王旭伟,鄢晓忠,陈彦菲,等. 国内外电厂燃煤锅炉烟气同时脱硫脱硝技术的研究进展 [J]. 电站系统工程,2007,23(4):5-7.
- [4] 贾犁轲,张瑞丽. 低温条件下烟气脱硫脱硝技术的研究与应用 [J]. 工业 B,2015,4(33):162-162.
- [5] 孙兰义. 化工过程模拟实训: Aspen Plus 教程 [M]. 北京:化学工业出版社,2012.
- [6] 赵纪光,李焱,陶文亮. 基于 ASPEN PLUS 的活性焦干法烟气脱硝过程模拟 [J]. 广州化工,2014,42(2):30-33.
- [7] Young Sun Mok, Heon-Ju Lee. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption reduction technique [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 591-597.
- [8] 王承学,王璐瑶,付挽得. 干湿法联合脱硫脱硝工艺研究 [J]. 长春工业大学学报:自然科学版,2009,30(5):493-499.
- [9] Ma Shuangchen, Gao Li, Ma Jingxiang, et al. Advances on simultaneous desulfurization and denitrication using activated carbon irradiated by microwaves [J]. Environmental Technology, 2013, 347-353(2011):3543-3544.
- [10] 张相,杨丽,蒋红,等. 臭氧结合钙基湿法脱硫脱硝的模拟分析 [J]. 中国电力,2015,48(7):129-133.
- [11] 魏林生,周俊虎,王智化,等. 臭氧氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝的研究——石灰石浆液吸收特性理论分析 [J]. 动力工程学报,2008,28(1):112-116.
- [12] 张明慧,马强,徐超群,等. 臭氧氧化结合湿法喷淋对玻璃窑炉烟气同时脱硫脱硝实验研究 [J]. 燃料化学学报,2015,43(1):88-93.
- [13] 冯庭有,孙伟鹏,赵宇珉,等. 百万千万机组锅炉燃烧 NO_x 适应性协同控制研究 [C]//发电企业节能减排技术论坛,2013.
- [14] 程少伟. 300 MW 燃煤矸石循环流化床锅炉辅助脱硫技术研究 [D]. 北京:华北电力大学,2015. ■