

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0764

齐震¹, 孙也¹, 樊星², 朱天乐^{1,*}

Qi Z, Sun Y, Fan X, et al. 2014. Removal of NO_x from simulated flue gas by aqueous-phase oxidation combined with absorption [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 34(12): 3133–3137

液相氧化-吸收脱除模拟烟气中 NO_x 的研究

齐震¹, 孙也¹, 樊星², 朱天乐^{1,*}

1. 北京航空航天大学化学与环境学院 北京 100191

2. 北京工业大学环境与能源工程学院 北京 100124

收稿日期: 2014-02-24

修回日期: 2014-05-14

录用日期: 2014-05-29

摘要: 分别采用 NaClO₂ 和 Na₂SO₃ 溶液作为氧化液和吸收液, 在自行设计的鼓泡塔反应系统进行了液相氧化-吸收脱除模拟烟气 NO_x 的研究, 考察了气相 SO₂ 浓度、NaClO₂ 和 Na₂SO₃ 投加量以及 pH 值等因素对 NO 氧化和 NO_x 脱除的影响。结果表明, SO₂ 会优先于 NO 与氧化剂反应, 从而增大氧化剂消耗量。偏酸性条件有利于 NO 氧化, 但酸性太强会导致 NaClO₂ 分解为 ClO₂ 逸出。碱性吸收液对 NO 几乎不具吸收脱除效果, 但共存 NO₂ 能促进 NO 的吸收脱除。SO₂ 对 NO₂ 吸收脱除具有促进作用。

关键词: 液相氧化; 吸收; NaClO₂; NO_x 脱除

文章编号: 0253-2468(2014)12-3133-05

中图分类号: X701.2

文献标识码: A

Removal of NO_x from simulated flue gas by aqueous-phase oxidation combined with absorption

QI Zhen¹, SUN Ye¹, FAN Xing², ZHU Tianle^{1,*}

1. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191

2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124

Received 24 February 2014;

received in revised form 14 May 2014;

accepted 29 May 2014

Abstract: Removal of NO_x from simulated flue gas by aqueous-phase oxidation combined with absorption was studied in a self-designed bubble reaction system when NaClO₂ and Na₂SO₃ solution were used as oxidant and absorbent solution, respectively. The effects of gas-phase SO₂ concentration, Na₂SO₃ and NaClO₂ dosages and pH on NO oxidation and NO_x removal were investigated. The results show that the presence of SO₂ is favorable for NaClO₂ consumption because SO₂ reacts with oxidant more easily than NO. NO is easily oxidized into NO₂ under low pH conditions, but also decomposes more NaClO₂ into ClO₂. Partial NO is absorbed by alkaline solution in the presence of NO₂ while this absorption reaction does not occur in the absence of NO₂. SO₂ promotes the absorption removal of NO₂.

Keywords: aqueous-phase oxidation; absorption; NaClO₂; NO_x removal

1 引言(Introduction)

氮氧化物(NO_x)不仅作为一次污染物危害人体健康和生态系统,也是导致酸雨、光化学烟雾和雾霾的主要前驱体物质。2012 年我国排放 NO_x 共计 2337.8×10⁴ t, 其中,以火电和工业炉窑烟气为主的工业废气 NO_x 排放量达 1658.1×10⁴ t, 占总排放量的 70.9%(全国环境统计公报 2012)。火电和工业炉窑

烟气中既含有 NO_x 又含有 SO₂, 其中大型火电锅炉烟气主要采用氨选择性催化还原脱硝+湿法脱硫净化工艺, 分别借助气-固催化和气-液吸收过程在两个完全不同的反应器内实现; 对于中小型锅炉烟气, 这种串联工艺路线存在投资和运行费用偏高、占地面积大和运行维护要求严等问题。因此, 利用液相吸收既脱除 SO₂ 又脱除 NO_x 被认为是非常实用的技术。

基金项目: 国家高技术研究发展计划课题(No. 2012AA062503); 国家自然科学基金资助项目(No. 21377009)

Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2012AA062503) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21377009)

作者简介: 齐震(1988—), 男, E-mail: enavqz@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: zhutl@buaa.edu.cn

Biography: QI Zhen(1988—), male, E-mail: enavqz@163.com; * Corresponding author, E-mail: zhutl@buaa.edu.cn

烟气中的 NO_x 主要以水溶性差的 NO 形式存在,为了实现高效脱除,需要先氧化为 NO_2 .借助低温等离子体或臭氧可实现气相氧化 NO (罗宏晶等, 2010; Yamamoto *et al.* 2003; 魏林生等, 2008); 利用 KMnO_4 、 H_2O_2 、 Fe(II) -EDTA、 ClO_2 和 NaClO_2 等氧化性水溶液可实现液相氧化 NO (Fang *et al.* 2013; Liu *et al.* 2010; Chien *et al.* 2009; Jin *et al.* 2006; Sada, *et al.* 1978; 赵毅等 2008). 其中,液相氧化吸收脱硫脱硝技术已有一些工程应用案例,但迄今尚未解决高效且经济运行的问题,部分已建工程或不计氧化剂消耗量,以高昂的运行费用实现烟气达标排放,或只在调试和检测验收时投加氧化剂,其余时段达不到设计的去除效率.出现上述问题的根本原因在于烟气组分与吸收液组分之间的相互作用复杂,目

前尚缺乏针对气液相组成和工艺参数对 NO 氧化和 NO_x 脱除效率影响的系统研究,对各因素的影响规律缺乏深刻认识.

从理论上分析,气相 SO_2 浓度和液相氧化还原能力是影响 NO 氧化及 NO_x 吸收脱除的主要因素.为此,本文主要考察这些因素,即气相 SO_2 浓度、 NaClO_2 和 Na_2SO_3 投加量以及 pH 值对 NO 氧化及其脱除的影响,旨在为优化工艺运行参数、降低脱硫脱硝费用提供指导.

2 材料与方法(Materials and methods)

实验装置由烟气模拟系统、反应系统及烟气分析系统 3 部分组成,如图 1 所示.

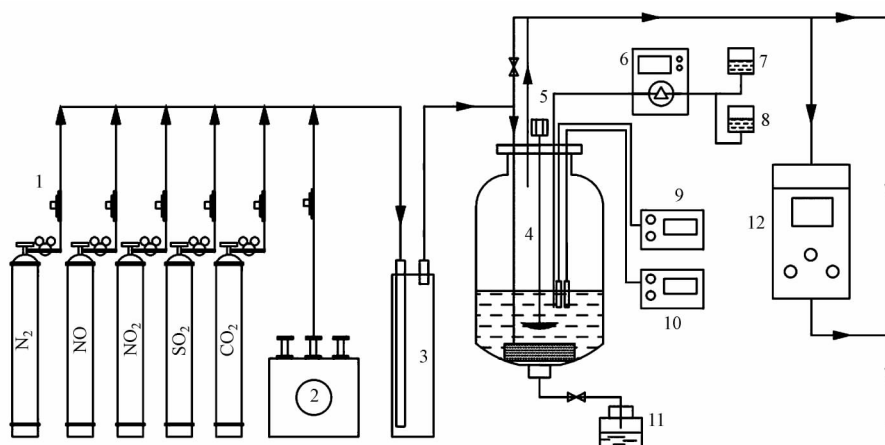


图 1 实验装置示意图(1. 标准气钢瓶;2. 洁净空气发生器;3. 缓冲混合罐;4. 鼓泡反应器;5. 搅拌器;6. 蠕动泵;7. NaOH 溶液;8. NaClO_2 / Na_2SO_3 水溶液;9. ORP 仪;10. pH 仪;11. 溢流槽;12. 烟气分析仪)

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up(1. Gas cylinders, 2. Clean air generator, 3. Mixing chamber, 4. Bubble reactor, 5. Agitator, 6. Syringe pump, 7. NaOH solution, 8. NaClO_2 / Na_2SO_3 solution, 9. ORP detector, 10. pH detector, 11. Overflow tank, 12. Flue gas analyzer)

实验在常温常压下进行.模拟烟气基本组成为 $\text{N}_2 + 12\% \text{CO}_2 + 6\% \text{O}_2$,根据实验需要,添加 SO_2 、 NO 和 NO_2 .其中,空气由洁净空气发生器提供,其他气体(包括部分 N_2)由钢瓶气提供,气体流量借助质量流量控制器调节,总气量为 $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.各路气体先在缓冲罐中混合均匀,然后进入鼓泡反应器,通过浸没于反应器底部的曝气头曝气后,在机械搅拌器作用下实现与液体的充分接触.

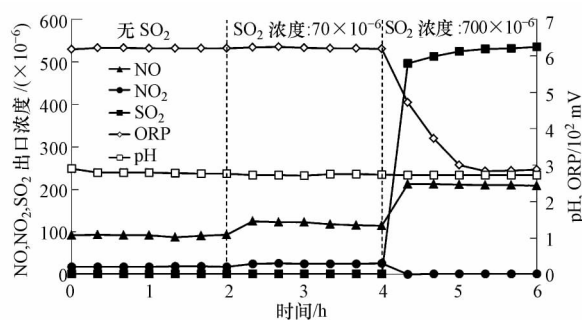
实验中,为模拟实际吸收条件并对吸收过程起缓冲作用,以浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 水溶液作为初始液相组分,氧化剂使用浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO_2 水溶液.模拟湿法脱硫的循环吸收液使用浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 水溶液,实验通过

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液调节 pH 值.反应器中液体体积为 2 L .氧化或吸收前后 SO_2 、 NO 和 NO_2 浓度采用烟气分析仪(Testo350, 德国)检测.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 液相 NaClO_2 氧化 NO 性能考察

3.1.1 气相 SO_2 浓度对 NO 氧化的影响 在不调控 pH 值、 NaClO_2 水溶液投加量为 $300 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、模拟烟气不含 NO_2 、 NO 浓度为 $240 \times 10^{-6} (\text{V/V})$ 的条件下,考察气相 SO_2 浓度分别为 0 、 70×10^{-6} (模拟脱硫后烟气) 和 700×10^{-6} (模拟脱硫前烟气) 时,反应器出口 NO 、 NO_2 和 SO_2 浓度,以及吸收液 pH 和 ORP 值随反应时间的变化,结果如图 2 所示.

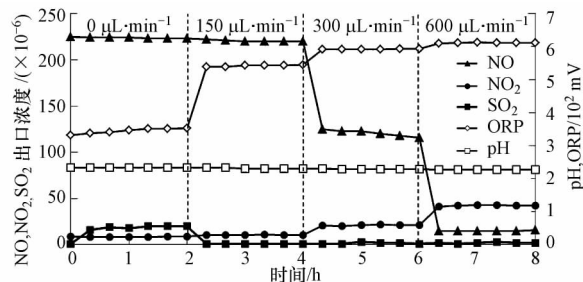
图2 气相 SO_2 浓度对 NO 氧化的影响Fig.2 Effect of SO_2 concentration on NO oxidation

可以看出,在 NaClO_2 氧化作用下,气相不含 SO_2 时,出口 NO 浓度降为 100×10^{-6} 左右;当气相 SO_2 浓度分别增至 70×10^{-6} 和 700×10^{-6} 时, NO 浓度分别跃升至 120×10^{-6} 和 220×10^{-6} 。显然,这是由于 SO_2 更易被吸收液吸收,并与 NaClO_2 反应竞争消耗 NaClO_2 ,使得氧化 NO 的 NaClO_2 量减少所致。当气相 SO_2 浓度过高 (700×10^{-6}) 时,由于吸收液很快趋于饱和, SO_2 出口浓度迅速升高,吸收液 ORP 值也由于液相 S(IV) 浓度升高而迅速降低。从图 2 还可看出,出口 NO_2 浓度显著低于 NO 浓度减少量,表明部分 NO 氧化后即被吸收脱除,而不是以 NO_2 形式排出。另外,初始吸收液 pH 值为 5.5,当加入 NaClO_2 后迅速下降为 2.6,而后基本保持稳定,这是由于氧化 NO 所生成的 NO_2 被吸收,从而酸化吸收液所致。

以上结果表明,当烟气中同时存在 NO 和 SO_2 时,投加的 NaClO_2 氧化剂会优先氧化 SO_2 。考虑到 SO_2 不需氧化即可高效脱除,为了避免其竞争消耗氧化剂,降低氧化药剂费用, SO_2 吸收脱除与 NO 氧化应在两个不同的反应器(区)中进行,尽可能降低进入氧化器(区)的 SO_2 浓度。

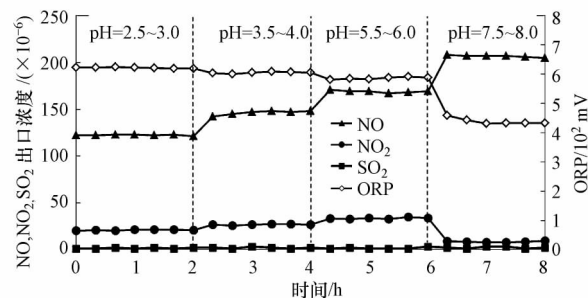
3.1.2 NaClO_2 投加量对 NO 氧化的影响 在不调控 pH 值、模拟烟气不含 NO_2 、 SO_2 和 NO 浓度分别为 70×10^{-6} 和 240×10^{-6} 的条件下,考察 NaClO_2 投加量分别为 0、150、300、600 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,反应器出口 NO 、 NO_2 和 SO_2 浓度,以及吸收液 pH 和 ORP 值随反应时间的变化,结果如图 3 所示。

可以看出,不投加 NaClO_2 时,出口 NO 浓度与进口浓度相当,这表明 Na_2SO_4 吸收液对 NO 几乎无氧化和脱除效果。 NaClO_2 投加量为 150 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,尽管吸收液 ORP 值升至 540 mV,但出口 NO 浓度与不投加 NaClO_2 时基本相同,即 NO 未被氧化和吸收,而 SO_2 出口浓度有所降低。这表明投加量较低时,

图3 NaClO_2 投加量对 NO 氧化的影响Fig.3 Effect of NaClO_2 dosage on NO oxidation

NaClO_2 优先被溶解的 SO_2 所消耗并促进了 SO_2 的吸收。当 NaClO_2 投加量增至 300 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,吸收液 ORP 值升至 590 mV,反应器出口 NO 浓度降至 120×10^{-6} , NO 去除率达到 50%。与此同时,反应器出口检测到约 20×10^{-6} 的 NO_2 ,未检测到 SO_2 。上述结果表明, NaClO_2 投加量足够大时,投加的 NaClO_2 不仅能促进 SO_2 的氧化和吸收,还能氧化 NO ,生成的 NO_2 一部分被吸收而脱除,另一部分从反应器出口排出 (Deshwal *et al.*, 2008);继续增大 NaClO_2 投加量至 600 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,吸收液 ORP 值略有升高,而反应器出口 NO 浓度再次显著下降, NO_2 浓度略有升高。此外,初始吸收液 pH 值为 5.5,通气加入 NaClO_2 后迅速下降为 2.6 左右,而后基本保持稳定,这是由于氧化 NO 所生成的 NO_2 和烟气中的 SO_2 被吸收所致。由此可见,氧化剂投加量显著影响 NO 去除率。工程实际中,若不计运行费用,可以通过调整氧化剂投加量,控制反应器出口 NO_x 浓度。

3.1.3 液相 pH 值对 NO 氧化的影响 在 NaClO_2 投加量为 300 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、模拟烟气不含 NO_2 、 SO_2 和 NO 浓度分别为 70×10^{-6} 和 240×10^{-6} 的条件下,考察液相 pH 值分别为 2.5~3.0、3.5~4.0、5.5~6.0 和 7.5~8.0 时,反应器出口 NO 、 NO_2 和 SO_2 浓度,以及 ORP 随反应时间的变化,结果如图 4 所示。

图4 液相 pH 值对 NO 氧化的影响Fig.4 Effect of pH values on oxidation of NO with NaClO_2

可以看出,出口 SO_2 浓度几乎不受 pH 影响.但是, pH 值每提升一个水平,出口 NO 浓度相应增大一个水平.也就是说,低 pH 值更有利于 NO 氧化.这是由于在酸性条件下, NaClO_2 溶液具有更高的氧化性.实验中还注意到,当 pH 值过低 (<2.5) 时, NaClO_2 会转化为 ClO_2 ,造成 ClO_2 逸出,引起二次污染.

从图 4 还可看出,出口 NO_2 浓度随 pH 增大而降低,这可能是由于 pH 增大, NaClO_2 的氧化性减弱, NO 被氧化后生成 NO_2 量减少 (Brogren *et al.*, 1998). 另一方面,高的 pH 值也有利于 NO_2 吸收.当 pH = 7.5~8 时,出口 NO 浓度上升至 210×10^{-6} 左右,表明此情况下几乎不发生 NO 氧化反应.因此,实际运行时,为了兼顾 NO 氧化和防止 ClO_2 逸出,吸收液 pH 值最好控制在弱酸性条件.

3.2 液相 Na_2SO_3 吸收 NO_x 性能考察

3.2.1 气相 SO_2 浓度对水吸收脱除 NO_x 的影响 以水作为吸收液,在不调控吸收液 pH 和 ORP、模拟烟气中 NO 和 NO_2 浓度分别为 80×10^{-6} 和 160×10^{-6} 的条件下,考察气相 SO_2 浓度分别为 0、 70×10^{-6} 和 700×10^{-6} 时,出口 NO 和 NO_2 浓度,以及吸收液 pH 和 ORP 随吸收时间的变化.结果如图 5 所示.

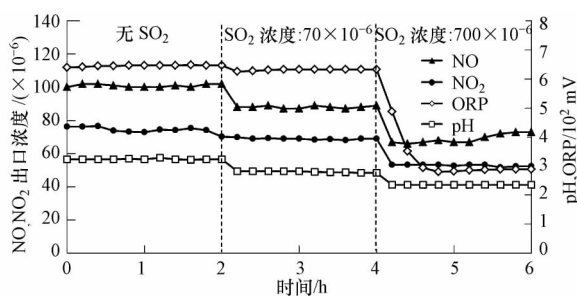
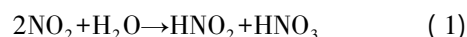


图 5 气相 SO_2 浓度对水吸收脱除 NO_x 的影响

Fig.5 Effect of SO_2 concentration on removal rate of NO_x in water

可以看出,当气相中不含 SO_2 时,随着吸收进行,出口 NO_2 浓度稳定在 78×10^{-6} 左右,而出口 NO 浓度高于进口浓度 80×10^{-6} ,维持在 100×10^{-6} 左右.这是因为 NO_2 的吸收按反应 (1) 进行,生成 HNO_3 和 HNO_2 (顾永祥和谭天恩, 1990). 与此同时,生成的 HNO_2 又按反应 (2) 分解,生成 NO (Thomas and Vanderschuren, 1997). 当气相存在 SO_2 时,反应器出口 NO 和 NO_2 浓度略有降低,尤其是 NO,表明 SO_2 的存在有助于 NO 和 NO_2 的吸收脱除.其中, NO_2 吸收得到强化的原因可能是气相 SO_2 被水吸收后,液相 S(IV) 浓度升高,从而促进了 NO_2 的吸收脱除,如反应 (3) 和 (4) 所示 (Littlejohn *et al.*, 1993). 出口 NO

浓度降低则是因为 HNO_2 与 S(IV) 发生反应 (5), 减少了反应 (2) 向 NO 的转化 (Shen and Rochelle, 1998).



实验还考察了 NO、 NO_2 的存在对 SO_2 吸收脱除的影响.结果表明, NO 对 SO_2 吸收脱除影响不大,但当气相不含 NO_2 时, SO_2 出口浓度会迅速上升,这表明 NO_2 的存在反过来也有利于 SO_2 的吸收脱除,这是由于吸收的 NO_2 消耗液相 S(IV),从而促进气相 SO_2 的溶解.

3.2.2 液相中 Na_2SO_3 投加量对脱除 NO_x 的影响 在吸收液初始 pH 值控制在 5.5,模拟烟气中不含 SO_2 , NO 和 NO_2 浓度分别为 80×10^{-6} 和 160×10^{-6} 的条件下,考察 Na_2SO_3 加入速率分别为 1、2、3、4 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,出口 NO 和 NO_2 浓度以及吸收液 pH 和 ORP 随吸收时间的变化.结果如图 6 所示.

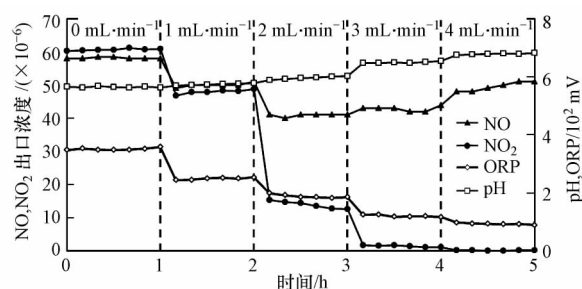


图 6 Na_2SO_3 投加量对 NO_x 吸收脱除的影响

Fig.6 Effect of Na_2SO_3 dosage on NO_x removal rate

可以看出,不投加 Na_2SO_3 时,出口 NO 和 NO_2 浓度都降至 60×10^{-6} 以下.这表明当控制 pH 值在 5.5~6.0 时,有利于 NO 和 NO_2 的吸收.与水吸收不同,随着液相 Na_2SO_3 投加量增大,出口 NO_2 浓度逐渐下降,最后几乎全部被吸收.与此同时,当 Na_2SO_3 投加量低于 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,出口 NO 浓度也随 Na_2SO_3 投加量增大而降低,这可能是 NO 与 NO_2 共吸收所致.从图 6 还可看出,当 Na_2SO_3 投加量高于 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,出口 NO 浓度转而上升,这可能是因为高 S(IV) 浓度下, NO_2 优先与 S(IV) 发生快速氧化还原反应,使得与 NO 发生共吸收的 NO_2 量降低.

在 pH 为 5.5~6, Na_2SO_3 还原剂的加入量为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,模拟烟气中不含 SO_2 , NO 和 NO_2 浓度分

别为 80×10^{-6} 和 160×10^{-6} 的条件下, 进一步考察同时通入 NO 和 NO_2 、单独通入 NO_2 和单独通入 NO 时, 出口 NO 和 NO_2 浓度随吸收时间的变化规律, 结果如图 7 所示。

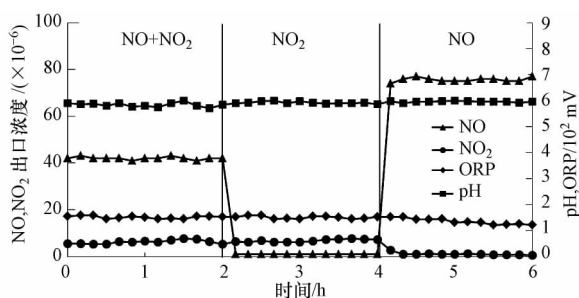


图 7 NO_2 共存对 NO 吸收脱除的影响

Fig.7 Synergetic effect of NO_2 on NO removal

可以看出, 当气相有足够高浓度 NO_2 共存时, NO 吸收效率可维持在 50% 左右, NO_2 的吸收效率达到 95% 以上; 气相 NO 的存在对 Na_2SO_3 吸收 NO_2 无明显影响。但气相不存在 NO_2 时, NO 几乎不被吸收。这表明 NO 的吸收脱除必须有 NO_2 共存才能发生。正因为如此, 可以借助共存 NO_2 促进 NO 吸收脱除。

4 结论 (Conclusions)

1) SO_2 与 NO 共存于烟气时, SO_2 会优先与 NaClO_2 反应, 消耗氧化剂, 从而降低 NO 氧化率。考虑到预先脱除 SO_2 的综合费用远低于 SO_2 和 NO 同步氧化与吸收, 优选的工艺路线是高效脱除 SO_2 后, 再氧化 NO 并吸收脱除 NO_x 。

2) 降低 pH 值有利于 NO 氧化, 但过低的 pH 值会导致 NaClO_2 分解为 ClO_2 , NO 的氧化宜在弱酸性条件下进行。

3) NO_2 共存会导致部分 NO 被 Na_2SO_3 溶液同步吸收脱除。不过, 过高的 Na_2SO_3 浓度会导致 NO 共脱除量降低。 SO_2 的存在能促进 NO_2 吸收脱除。

责任作者简介: 朱天乐, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为大气污染控制理论与技术。E-mail: zhutl@buaa.edu.cn.

参考文献 (References):

- Brogren C, Karlsson H T, Bjerle I. 1998. Absorption of NO in an aqueous solution of NaClO_2 [J]. Chemical Engineering & Technology, 21(1): 61-70
- Chien T W, Hsueh H T, Chu B Y, et al. 2009. Absorption kinetics of NO from simulated flue gas using Fe(II)-EDTA solutions [J]. Process Safety and Environmental Protection, 87(5): 300-306
- Deshwal B R, Jin D S, Lee S H, et al. 2008. Removal of NO from flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor [J]. Journal of Hazardous Material, 150(3): 649-655
- Fang P, Chen C P, Wang X M, et al. 2013. Simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg^0 by wet scrubbing using urea+ KMnO_4 solution [J]. Fuel Processing Technology, 106(2): 645-653
- 顾永祥, 谭天恩. 1990. 氢氧化钠水溶液吸收氧化氮传质-反应过程 [J]. 高校化学工程学报, 4(2): 157-167
- 国家环境保护部 2012 年全国环境统计公报. 2013. [EB/OL]http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/2012tjnb/201312/t20131225_265556.Htm
- Jin D S, Deshwal B R, Park Y S, et al. 2006. Simultaneous removal of SO_2 and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution [J]. Journal of Hazardous Material, 135(1/3): 412-417
- Littlejohn D, Wang Y Z, Chang S G. 1993. Oxidation of aqueous sulfite ion by nitrogen dioxide [J]. Environmental Science & Technology, 27(10): 2162-2167
- Liu Y X, Zhang J, Sheng C D, et al. 2010. Simultaneous removal of NO and SO_2 from coal-fired flue gas by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process [J]. Chemical Engineering Journal, 162(3): 1006-1011
- 罗宏晶, 朱天乐, 王美艳. 2010. 非热等离子体强化碱液吸收脱除烟气中 NO 和 Hg^0 的研究 [J]. 环境科学, 31(6): 1682-1687
- Sada E, Kumazawa H, Kudo I, et al. 1978. Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO_2 and NaOH [J]. Chemical Engineering Science, 33(3): 315-318
- Shen C H, Rochelle G T. 1998. Nitrogen dioxide absorption and sulfite oxidation in aqueous sulfite [J]. Environmental Science & Technology, 32(13): 1994-2003
- Thomas D, Vanderschuren J. 1997. Modeling of NO_x absorption into nitric acid solutions containing hydrogen peroxide [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 36(8): 3315-3322
- 魏林生, 周俊虎, 王智化, 等. 2008. 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, 28(1): 112-116
- Yamamoto T, Rajanikanth B S, Okubo M, et al. 2003. Performance evaluation of nonthermal plasma reactors for NO oxidation in diesel engine exhaust gas treatment [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 39(6): 1608-1613
- 赵毅, 刘凤, 赵音, 等. 2008. 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究 [J]. 化学学报, 66(15): 1827-1832