

半干法高活性脱硝剂的制备及其脱硝性能

吴相浩, 何俊倩, 王 宁, 周飞翔, 朱秋莲, 卢晗锋

(浙江工业大学 化学工程学院催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

[摘要] 针对工业上100℃以下的中低温NO废气处理成本高、脱除困难等问题,以氢氧化钙为吸收剂、过碳酸钠为氧化剂,制备用于烟气半干法同时脱硫脱硝的高活性脱硝剂,并研究了NO去除率的影响因素。当气体总流量为1.2 L/min、O₂体积分数为10%、SO₂质量浓度1 428 mg/m³、N₂为载气时,适宜的工艺条件为:氧化剂与吸收剂质量比5:8、高活性脱硝剂中液固比80%、反应温度60℃、入口NO质量浓度670 mg/m³。在此条件下,NO去除率达到55%以上,SO₂去除率达到100%。

[关键词] 半干法;同时脱硫脱硝;NO;氧化剂;吸收剂

[中图分类号] X511

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-1878(2019)04-0426-05

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2019.04.010

Preparation and capability of high active denitrifying agent for semi-dry method

WU Xianghao, HE Junqian, WANG Ning, ZHOU Feixiang, ZHU Qiulian, LU Hanfeng

(Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to solve the high cost and difficulties in removing NO from medium and low temperature NO exhaust gas below 100℃ in the industry, a high-activity denitrifying agent was prepared by taking calcium hydroxide as absorbent and sodium percarbonate as oxidant for simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by semi-dry method. And the factors affecting the NO removal rate were studied. When the total gas flow rate is 1.2 L/min, O₂ volume fraction is 10%, SO₂ mass concentration is 1 428 mg/m³, and N₂ is the carrier gas, suitable process conditions are as follows: mass ratio of oxidant to absorbent 5:8, liquid-solid ratio of the high active denitrifying agent 80%, reaction temperature 60℃, and inlet NO concentration 670 mg/m³. Under these conditions, the NO removal rate is above 55% and the SO₂ removal rate is 100%.

Key words: semi-dry method; simultaneous desulfurization and denitrification; NO; oxidant; absorbent

近年来,世界各国对于NO_x的治理要求日益提高。工业烟气的排放是NO_x产生的主要原因之一,具有NO含量高(占NO_x的90%以上)、氧气含量低(小于10%)的特点^[1-2]。目前,对于200~300℃左右的NO_x工业废气,选择性催化还原(SCR)技术^[3-7]由于具有极高的脱硝效率而得到广泛应用;对于800℃以上的高温NO_x工业废气,则采用非选择性催化还原(SNCR)法^[8-12];对于常温(20~50℃)的NO_x工业废气,工业上多采用臭氧(O₃)、次氯酸钠(NaClO)、亚氯酸钠(NaClO₂)或双氧水(H₂O₂)等氧化物将NO氧化成NO₂后,再采用碱性溶液吸收洗涤^[13-16],但这些湿法工艺存在

装置耗水量大,占地面积大等缺点。Lurgi公司研发的半干法烟气循环流化床同时脱硫脱硝技术具有运行费用低、设备简单、节水、无二次污染等优点而受到广泛重视^[17-20]。周月桂等^[21-22]利用双氧水增湿氢氧化钙在小型喷雾气流反应装置上同时脱

[收稿日期] 2018-09-14; [修订日期] 2019-03-07。

[作者简介] 吴相浩(1995—),男,安徽省滁州市人,硕士生,电话 18958044609,电邮 2428920934@qq.com。通讯作者:卢晗锋,电话 0571-88320767,电邮 luhf@zjut.edu.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21506194, 21676255);浙江省自然科学基金项目(Y16B070011);浙江省科技厅项目(2017C03007, 2017C33106)。

硫脱硝, 取得了很好的脱硫效果, 但在无UV条件下脱硝效率较低。韩颖慧等^[23]以氢氧化钙为吸收剂, 并添加NaClO₂、MnO₂或Fenton试剂等作为氧化剂, 采用循环流化床进行同时脱硫脱硝实验, 发现对NO有一定的去除率。

半循环流化床同时脱硫脱硝技术的关键是选择合适的NO氧化添加剂, 将NO氧化成溶解度高的NO₂。过碳酸钠(Na₂CO₃·1.5H₂O₂)作为一种新型氧系漂白剂, 易于运输保存, 在水中离解成Na₂CO₃和H₂O₂, 从而使其不仅具有氧化性, 而且也是一种优良的脱硝脱硫碱性试剂^[24-25]。

为进一步探究过碳酸钠和固体碱性吸收剂之间的脱硝规律, 本工作以过碳酸钠为氧化剂、氢氧化钙为吸收剂, 加入一定量水增湿, 制备高活性脱硝剂, 考察了反应条件对其脱硝效果的影响, 为工业半干法脱硝试剂的研发提供一些借鉴。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化钙(Ca(OH)₂), 过碳酸钠(Na₂CO₃·1.5H₂O₂) (双氧水质量分数为13%~14%), NO, SO₂, N₂, O₂, 均为分析纯。

1.2 高活性脱硝剂的制备

将氢氧化钙作为吸收剂与一定量去离子水在烧杯中充分搅拌混合至糊状, 然后加入一定量过碳酸钠固体颗粒作为氧化剂共同搅拌至充分混合, 得到的糊状物负载于石英棉上, 制得高活性脱硝剂。高活性脱硝剂的液固比以加入的水与总固体物的质量比(%)计。

1.3 实验装置和方法

NO_x吸收实验装置示意图见图1。模拟废气主要由NO, SO₂, N₂, O₂混合组成。保持气体总流量为1.2 L/min、O₂体积分数为10%。混合反应气通过鼓泡瓶, 带出饱和水汽。玻璃U型反应器内径15 mm、长180 mm, 水浴加热保持温度恒定。反应管内装填高活性脱硝剂(其中含8 g吸收剂Ca(OH)₂)。反应稳定后使用Testo-350型烟气分析仪(德国仪器国际贸易(上海)有限公司)测定反应器进出口的NO, NO₂, SO₂的质量浓度, 计算NO及SO₂去除率。

实验中主要涉及的化学反应见式(1)~(6)。式中, O^{*}表示活性氧分子。

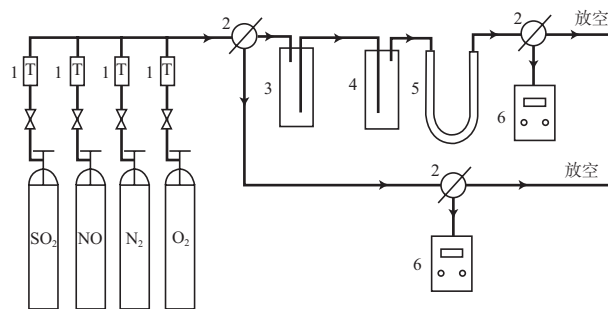
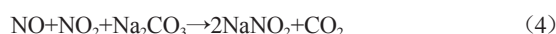
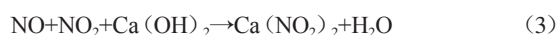


图1 NO吸收实验装置示意

1 质量流量计; 2 三通阀; 3 防倒吸瓶; 4 鼓泡瓶;
5 吸收反应管; 6 烟气分析仪

1.4 样品表征

采用荷兰PANalytical公司的X'pert PRO型X射线粉末衍射仪对反应前后的高活性脱硝剂进行物相鉴定。测试条件为: Cu K_α辐射源, Ni滤波, 工作电压40 kV, 工作电流40 mA, 扫描范围2θ=10°~80°, 扫描步长0.02(°)/s。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂与吸收剂质量比对NO去除率的影响

在高活性脱硝剂液固比为80%、反应温度为60℃、入口NO质量浓度为670 mg/m³、入口SO₂质量浓度为0 mg/m³的条件下, 氧化剂与吸收剂质量比对NO去除率的影响见图2。由图2可见: 随着氧化剂与吸收剂质量比的增加, NO去除率先增大再减小; 当m(Na₂CO₃·1.5H₂O₂):m(Ca(OH)₂)=5:8时, 高活性脱硝剂对NO具有最好的脱除效果。原因是当过碳酸钠加入量过少时, 氧化剂对NO氧化不充分, NO₂生成量较少, 影响了氢氧化钙对氮氧化物的吸收, 从而导致NO去除率较低; 然而当过碳酸钠加入量过多时, 因加入水量一定, 即单个过碳酸钠颗粒表面液膜层变薄, 影响了NO在过碳酸钠表面的吸附氧化过程, 使得NO氧化效果降低, NO₂生成量较少, 从而降低了NO的去除率。

2.2 高活性脱硝剂液固比对NO去除率的影响

在氧化剂与吸收剂质量比为5:8、反应温度为60℃、入口NO质量浓度为670 mg/m³、入口SO₂质量浓度为0 mg/m³的条件下, 高活性脱硝剂液固

比对NO去除率的影响见图3。由图3可见，NO去除率明显受到高活性脱硝剂液固比的影响，当液固比为80%时具有较高的NO去除率。即在此类气液固三相混合反应中，固体颗粒表面液膜的存在对NO的吸收是至关重要的，一定量的水在过碳酸钠表面提供了合适的液膜厚度，使得NO氧化充分，实现了对NO较好的脱除效果。研究表明液固比超过80%时，由于过碳酸钠表面液膜过厚妨碍了NO的氧化吸收传质过程，分子扩散受到影响，导致NO去除率下降。

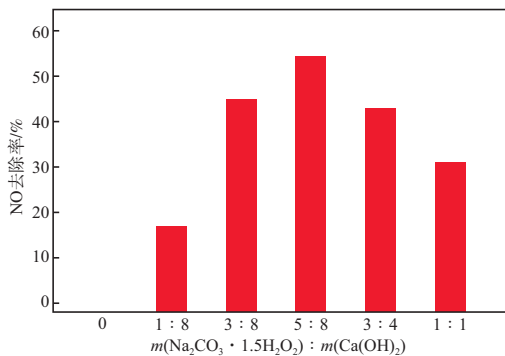


图2 氧化剂与吸收剂质量比对NO去除率的影响

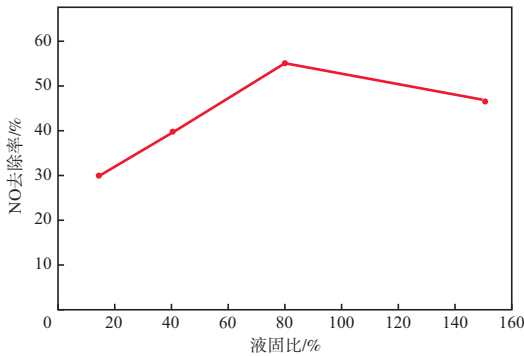


图3 高活性脱硝剂液固比对NO去除率的影响

2.3 反应温度对NO去除率的影响

在氧化剂与吸收剂质量比为5:8、高活性脱硝剂液固比为80%、入口NO质量浓度为670 mg/m³、入口SO₂质量浓度为0 mg/m³的条件下，反应温度对NO去除率的影响见图4。由图4可见，在一定温度范围内，随着反应温度的升高，出口NO去除率迅速提高，但是在60℃之后不再有明显变化。原因是过碳酸钠的分解是一个吸热反应，在温度较低情况下主要受热力学控制，随着温度的升高，分解出活性氧的速度大大加快，也提高了NO气体向吸收剂表面的液膜扩散，同时促进了吸收剂对NO的反应吸收速率，进而提升了NO去除率；但是当

温度高于60℃时，活性氧的释放速度达到传质限度，继续升高温度对活性氧分解影响不大，从而NO去除率的提升并不明显，60℃是过碳酸钠分解反应达到平衡的温度。

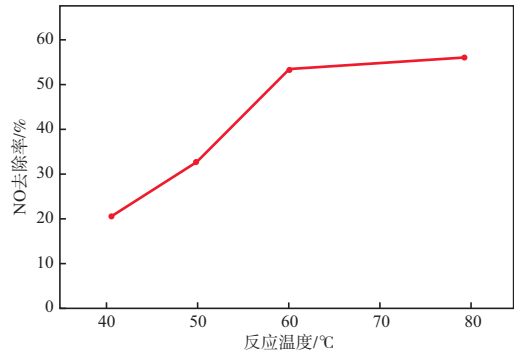


图4 反应温度对NO去除率的影响

2.4 入口NO质量浓度对NO去除率的影响

在氧化剂与吸收剂质量比为5:8、高活性脱硝剂液固比为80%、反应温度为60℃、入口SO₂质量浓度为0 mg/m³的条件下，入口NO质量浓度对NO去除率的影响见图5。由图5可见，随着入口NO质量浓度的增加，NO去除率逐渐降低，但去除量增加。这主要是由于化学反应存在传质限制，入口NO质量浓度增加即NO分子含量升高，则氧化剂表面的活性分子与NO发生碰撞、反应的机会增大，单位时间内NO去除量也相应增大；同时在吸收剂用量不变的情况下，NO分子增多，则每一个NO分子与吸收剂发生作用的机会减小，导致NO的去除率下降。综合考虑NO去除率及去除量，选择最适入口NO质量浓度为670 mg/m³。

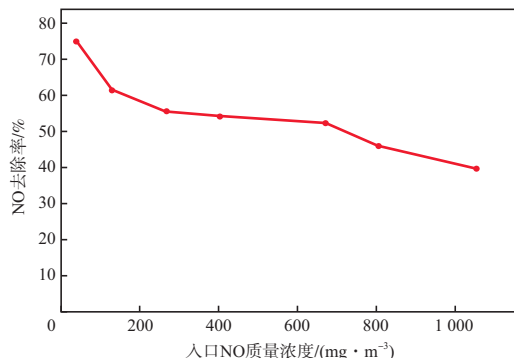


图5 入口NO质量浓度对NO去除率的影响

2.5 同时脱硫脱硝

在氧化剂与吸收剂质量比为5:8、高活性脱硝剂液固比为80%、反应温度为60℃、入口NO质量浓度为670 mg/m³、SO₂质量浓度为1 428 mg/m³的

条件下, 高活性脱硝剂的同时脱硫脱硝效果见图6。由图6可见, SO_2 的引入对NO去除率没有影响, 仍然能够实现55%以上的去除率, 同时 SO_2 的去除率能够达到100%, 且能够较长时间维持稳定。

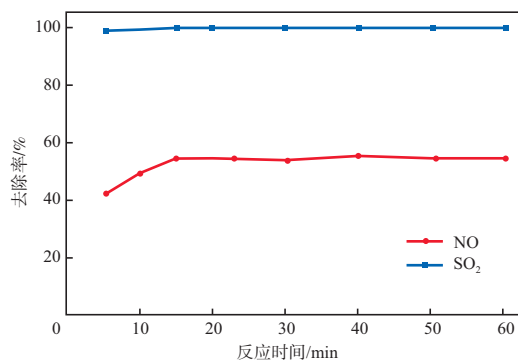


图6 高活性脱硝剂的同时脱硫脱硝效果

2.6 样品的表征

反应前后高活性脱硝剂的XRD谱图见图7。由图7可见, 反应后高活性脱硝剂有明显的亚硝酸盐和硫酸盐的衍射峰产生, 表明高活性脱硝剂对NO和 SO_2 的反应产物主要以亚硝酸盐和硫酸盐的形式存在。

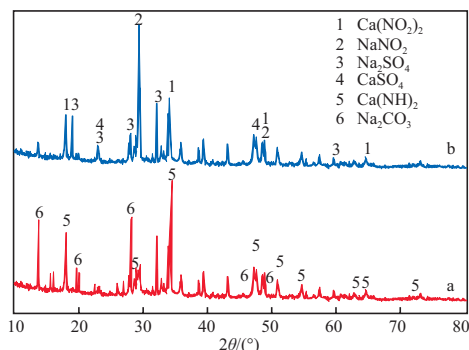


图7 反应前(a)后(b)高活性脱硝剂样品的XRD谱图

3 结论

a) 以过碳酸钠为氧化剂、氢氧化钙为吸收剂, 加入一定量水增湿, 制备用于烟气半干法同时脱硫脱硝的高活性脱硝剂。在氧化剂与吸收剂质量比为5:8、高活性脱硝剂液固比为80%、反应温度为60℃、入口NO质量浓度为670 mg/m³、 SO_2 质量浓度为1 428 mg/m³的条件下, NO去除率达到55%以上, SO_2 去除率达到100%。

b) 该方法原料来源广泛, 绿色无毒, 安全稳定, 氧化活性高, 符合清洁环保的要求, 具有很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 钱定利, 周飞翔, 汪俊, 等. silicalite-1全硅分子筛常温催化氧化NO性能[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2080-2086.
- [2] STREETS D G, WALDHOFF S T. Present and future emissions of air pollutants in China: SO_2 , NO_x , and CO[J]. Atmos Environ, 2000, 34(3): 363-374.
- [3] 乔南利, 杨忆新, 宋焕巧, 等. 低温 NH_3 -SCR脱硝催化剂的研究现状与进展[J]. 化工环保, 2017, 37(3): 282-288.
- [4] 卢朋, 鲁卫哲, 李欢, 等. 自蔓延高温燃烧合成法制备CeWTiO_x催化剂及其 NH_3 -SCR性能[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(8): 986-992.
- [5] FORZATTI P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis[J]. Appl Catal A, 2001, 222(1/2): 221-236.
- [6] LONG R Q, YANG R T, CHANG R. Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 over Fe-Mn based catalyst[J]. Chem Commun, 2002, 5(5): 452-453.
- [7] SELLERI T, GRAMIGNI F, NOVA I, et al. NO oxidation on Fe- and Cu-zeolites mixed with BaO/ Al_2O_3 : free oxidation regime and relevance for the NH_3 -SCR chemistry at low temperature[J]. Appl Catal B, 2018, 225: 324-331.
- [8] GUPTA H, BENSON S A, FAN L S, et al. Pilot-scale studies of NO_x reduction by activated high-sodium lignite chars: a demonstration of the CARBONOX process[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(18): 5820-5827.
- [9] SHAHRIAR K, ALI M K. Clean power production by simultaneous reduction of NO_x and SO_x contaminants using mazut nano-emulsion and wet flue gas desulfurization[J]. J Clean Prod, 2018, 201: 229-235.
- [10] 凌绍华, 景长勇, 马婧, 等. 选择性非催化还原法烟气脱硝工业试验[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 304-307.
- [11] BLUMRICH S, ENGLER B. The DESONOX/REDOX-process for flue gas cleaning: a flue gas purification process for the simultaneous removal of NO_x and SO_2 resp. CO and UHC[J]. Catal Today, 1993, 17(1/2): 301-310.
- [12] MØSTBERG M, DAM-JOHANSEN K, JOHNSON J E. Influence of mixing on the SNCR process[J]. Chem Eng Sci, 1997, 52(15): 2511-2525.

- [13] 刘华彦. NO的常温催化氧化及碱液吸收脱除NO_x过程研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [14] 朱兆友, 徐超, 高秀, 等. H₂O₂氧化-碱液吸收脱除NO_x的工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 28: 76-78.
- [15] BHANARKAR A D, GUPTA R K, BINIWALE R B, et al. Nitric oxide absorption by hydrogen peroxide in airlift reactor: a study using response surface methodology[J]. Int J Environ Sci Technol, 2014, 11 (6): 1537-1548.
- [16] 周飞翔, 汪俊, 卢晗锋. 金属阳离子对高硅分子筛催化氧化NO的影响[J]. 中国环境科学, 2018, 38 (4): 1287-1294.
- [17] 王飞, 李兴强. 烟气循环流化床同时脱硫脱硝技术研究[J]. 资源节约与环保, 2015 (9): 18.
- [18] 许勇毅, 查智明, 赵翠仙. 烟气循环流化床脱硫脱硝工艺技术的特点与现状[J]. 工业安全与环保, 2007 (1): 16-17.
- [19] ZHAO Y, GUO T X, ZANG Z L. Activity and characteristics of "oxygen-enriched" highly reactive absorbent for simultaneous flue gas desulfurization and denitrification [J]. Front Environ Sci Eng, 2015, 9 (2): 222-229
- [20] 李海宗. 烟气循环流化床同时脱硫脱硝技术研究[D]. 保定: 华北电力大学(河北), 2005.
- [121] 周月桂, 彭军, 朱贤, 等. 过氧化氢溶液增湿Ca(OH)₂脱硫的实验研究及微观机理分析[J]. 工程热物理学报, 2009, 30 (3): 513-516.
- [22] 朱贤, 周月桂, 柳瑶斌, 等. 过氧化氢水溶液增湿Ca(OH)₂脱硫的实验研究[J]. 锅炉技术, 2010, 41 (6): 75-78.
- [23] 韩颖慧, 赵毅, 曹春梅, 等. 高分子过氧酸改性钙基添加剂烟气同时脱硫脱硝实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32 (35): 31-36.
- [24] ZHAO H K, TANG C, ZHANG D S, et al. Solid-liquid equilibrium for the quaternary system of sodium carbonate+sodium chloride+hydrogen peroxide+water at 293.15 K[J]. J Chem Eng Data, 2006, 51 (2): 676-679.
- [25] 王香爱, 陈养民. 过碳酸钠的合成与应用[J]. 纯碱工业, 2006 (4): 7-9.

(编辑 叶晶菁)



扫码了解更多相关信息