

# NO 氧化耦合灰钙循环(半干法)脱除试验

李 婷

(煤科院节能技术有限公司,北京 100013)

**摘要:**为实现多污染物协同脱除且避免湿法吸收工艺存在的问题,基于低温氧化脱硝结合灰钙循环脱硫除尘提出一种半干法烟气多污染物一体化脱除工艺。针对该工艺中的 NO 脱除开展试验研究,采用固定床和液相吸收试验装置,研究低温条件下钙基吸收剂对 NO<sub>x</sub> 的吸收特性,在气体快速床工业试验装置上进行脱硝验证。结果表明,在相对湿度 40%~60%、O<sub>2</sub> 含量 5%、70~80 °C 条件下,固定床 NO<sub>2</sub> 钙基吸收率在 20%~30%;在 NO<sub>2</sub> 浓度 200×10<sup>-6</sup>、Ca(OH)<sub>2</sub> 悬浮液浓度 1%、O<sub>2</sub> 含量 5%、70 °C 条件下,液相吸收平均脱硝率大于 90%。反应温度和相对湿度是影响 NO<sub>2</sub> 钙基吸收的关键因素,在试验条件下,反应温度越低、相对湿度越高,钙基吸收剂对 NO<sub>2</sub> 的脱除率越高;低浓度范围内 NO<sub>2</sub> 初始浓度变化对脱硝效果影响较小。在进口 NO 浓度 231~423 mg/m<sup>3</sup>、吸收温度 75 °C、氧化温度 140 °C、[O<sub>3</sub>]/[NO]=0.9~1.8 条件下,在工业试验装置上钙基吸收剂对 NO<sub>x</sub> 的吸收率为 83%~89%,NO 氧化率为 74%~97%,总脱硝率为 66%~87%。氧化率和脱硝率随 [O<sub>3</sub>]/[NO] 的增加呈上升趋势,氧化后 NO 浓度及装置出口 NO<sub>x</sub> 浓度则随之减少。因此,在一定范围内 [O<sub>3</sub>]/[NO] 越高,脱硝效果越好,但臭氧逃逸也随之增多,实际操作时需根据现场情况选用合理工艺参数。根据脱硝产物红外表征结果,NO<sub>2</sub> 与 Ca(OH)<sub>2</sub> 发生中和反应生成硝酸盐、亚硝酸盐。3 种方法的脱硝率存在以下规律:湿法(液相吸收)>半干法(气体快速床)>干法(固定床),半干法与湿法接近。结果主要受增湿方式的影响,即液态水的存在及相对量是影响吸收反应的关键因素。这是因为有水分存在条件下,NO<sub>2</sub> 与 Ca(OH)<sub>2</sub> 间的反应形式将由气固非均相反应转变为快速离子化反应。因此反应器内水分越多,相对湿度越大,吸收反应速率随之提高,脱硝率也越大。最低 NO<sub>x</sub> 排放浓度 30 mg/m<sup>3</sup>,达到超低排放水平,实现了同一装置多污染物的高效协同脱除。氧化耦合灰钙循环烟气净化技术适用于中小型燃煤烟气治理。

**关键词:**氧化脱硝;灰钙循环;污染物联合脱除技术;半干法工艺

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)02-0123-07

## NO removal experiment of oxidation coupled ash-calcium recycling (semi dry method)

LI Ting

(China Coal Research Institute Company of Energy Conservation, Beijing 100013, China)

**Abstract:** In order to achieve the coordinated removal of multi pollutants and avoid the problems of wet absorption process, a semi dry flue gas multi pollutant integrated removal process was proposed based on the combination of low temperature oxidation denitrification and ash calcium cyclic desulfurization and dust removal. The NO removal experiment on pollutants integration removal process of oxidation coupled ash-calcium cycle was carried out. The calcium absorption characteristics of calcium based absorbers for NO<sub>x</sub> at low temperature were investigated in fixed bed and liquid-phase experimental device. The deNO<sub>x</sub> effect was verified on gas-fast-bed industrial test device. The results show that the absorption rate of NO<sub>2</sub> calcium base is 20%~30% in fixed bed, under the conditions of 70~80 °C, O<sub>2</sub> 5%, RH 40%~60%. The average denitrification rate of liquid absorption is more than 90%, at NO<sub>2</sub> concentration 200×10<sup>-6</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub> suspension concen-

收稿日期:2020-02-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.20020502

基金项目:中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项面上资助项目(2018MS003);天地科技股份有限公司科技创新创业资金专项项目(2019-TD-MS012)

作者简介:李 婷(1982—),女,山东菏泽人,副研究员,主要从事煤粉工业锅炉烟气净化技术研发工作。E-mail:tingli\_2008@126.com

引用格式:李婷.NO 氧化耦合灰钙循环(半干法)脱除试验[J].洁净煤技术,2020,26(2):123-129.

LI Ting.NO removal experiment of oxidation coupled ash-calcium recycling(semi dry method)[J].Clean Coal Technology, 2020,26(2):123-129.



移动阅读

tration 1%, 70 °C, O<sub>2</sub> content of 5%. Reaction temperature and relative humidity are the key factors affecting the absorption of NO<sub>2</sub>. Under the experimental conditions, the lower the reaction temperature is and the higher the relative humidity is, the higher the removal rate of NO<sub>2</sub> by calcium based absorbers is; the change of NO<sub>2</sub> initial concentration in the low concentration range has little effect on the denitrification effect. Under the condition of inlet NO concentration 231–423 mg/m<sup>3</sup>, absorption reaction temperature 75 °C, oxidation temperature 140 °C, [O<sub>3</sub>]/[NO] 0.9–1.8, the NO<sub>x</sub> calcium absorption rate is 83%–89%, NO oxidation rate 74%–97%, and the total deNO<sub>x</sub> rate 66%–87% in the industrial test device. The oxidation rate and denitration rate increase with the increase of [O<sub>3</sub>]/[NO], and the concentration of NO and NO<sub>x</sub> at the outlet of the device decreases after oxidation. Therefore, in a certain range, the higher [O<sub>3</sub>]/[NO] is, the better the denitration effect is, but the ozone escape increases. In actual operation, the reasonable process parameters should be selected according to the site conditions. According to the denitration products IR results, NO<sub>2</sub> reacts with Ca(OH)<sub>2</sub> to form nitrate and nitrite. The deNO<sub>x</sub> rate of the three methods is as follows: wet method (liquid absorption) > semi dry method (gas fast bed) > dry method (fixed bed), and the gas fast bed is close to liquid-phase. The results are mainly affected by the way of humidification, that is, the existence and relative amount of liquid water are the key factors affecting the absorption reaction. This is because the reaction form between NO<sub>2</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> will change from gas-solid heterogeneous reaction to rapid ionization reaction in the presence of water. Therefore, the more moisture and relative humidity in the reactor is, the higher the absorption rate and the denitrification rate is. The lowest NO<sub>x</sub> emission concentration is 30 mg/m<sup>3</sup>, reaching the ultra-low emission level. It realized the high-efficiency collaborative removal of multi-pollutants in the same device. The flue gas purification technology with oxidation coupled with ash calcium circulation is suitable for the treatment of small and medium-sized coal-fired flue gas, and has a broad application prospect.

**Key words:** oxidation and denitrification; ash calcium recycling; combined removal technology of multi-pollutant; semi dry method

## 0 引 言

近年来雾霾天气频发,政府不断加强大气污染治理力度。随着近10年治理进程的推进,火电减排潜力非常有限,未来超低改造的重点是非电行业。燃煤工业炉是非电行业的主力军,存在容量及场地小、分布分散、污染物治理难度大等问题。常见烟气脱硫技术<sup>[1-5]</sup>有石灰石-石膏法、双碱法、CFB-FGD、NID、SDA 脱硫法等,脱硝技术<sup>[6-8]</sup>有SCR、SNCR、SCR+SNCR等,脱除效率高且应用广泛,但这些技术属于单一污染物脱除工艺,对汞、VOCs等污染物脱除效果不明显。相对大型电站,集约化、一体化的污染物协同脱除是燃煤工业炉烟气综合治理的发展方向。近几年有关高效协同脱除烟气中SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、Hg等多种污染物的研究发展迅速,新技术新工艺不断涌现,有氧化吸收法<sup>[9-10]</sup>、活性炭材料吸附法<sup>[11-12]</sup>、美国火风系统和美国航天总署的多污染物控制系统工艺(MPCS)<sup>[13]</sup>等,其中关于氧化液相吸收法的研究和成果较多,王智化等<sup>[14-16]</sup>对O<sub>3</sub>氧化同时脱硫脱硝技术进行了理论和试验研究,实验室结果表明在典型烟气温度150 °C下,结合尾部湿法洗涤,脱硫效率接近100%,O<sub>3</sub>/NO摩尔比为0.9时脱硝效率达到86%,其开发的活性分子氧化结合湿法洗涤实现硫硝一体化脱除,已在10万t/a炭黑生产线(烟气量60 000 Nm<sup>3</sup>/h)的尾部烟气装置上进行工业化应用<sup>[17]</sup>。试验结果证实,NO<sub>x</sub>脱除效率最高可达95%,NO最低折算排放浓度

在10 mg/m<sup>3</sup>左右;SO<sub>2</sub>脱除效率保持在95%以上,其折算排放浓度维持在35 mg/m<sup>3</sup>以下,可实现烟气中NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>的超低排放。Young等<sup>[18]</sup>利用微型反应器,将臭氧通入烟气中对NO进行氧化试验,然后采用Na<sub>2</sub>S和NaOH溶液进行吸收,脱硫率近100%,NO<sub>x</sub>脱除效率高达95%。美国BOC公司和Belco公司联合开发的LOTOx-EDV技术<sup>[19]</sup>利用O<sub>3</sub>将NO<sub>x</sub>氧化成高价态,结合尾部CaCO<sub>3</sub>/NaOH两级洗涤装置实现同时脱硫脱硝,脱除效率达到90%以上,该技术已在石油化工行业的烟气治理进行工业应用。另外,叶春波等<sup>[20]</sup>采用实验室固定床装置试验证实NaClO<sub>2</sub>水溶液具有很好的脱硝效果。尽管氧化液相吸收法脱除效率高,但仍存在脱硝废水难处理、存在二次污染、系统复杂、冬天维护困难等问题,限制了其应用。

高倍率灰钙循环脱硫除尘一体化工艺<sup>[21-22]</sup>由煤科院自主研发,已建成并投用工业装置21套,除尘达到超低排放水平。为实现多污染物协同脱除且避免湿法吸收工艺存在的问题,煤科院提出一种半干法烟气多污染物一体化脱除工艺,将低温氧化脱硝与灰钙循环脱硫除尘相结合,其原理是采用强氧化剂臭氧将烟气中的NO氧化成反应活性高的高阶NO<sub>x</sub>后进入气体快速床反应器,在潮湿降温条件下,利用高循环倍率的钙基活性组分快速吸收烟气中的SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、HCl等酸性气体将其脱除,除尘后的洁净烟气排入大气。另外,臭氧还能将烟气中的气态汞氧化成汞化物后被循环灰钙吸附脱除。在半干法条

件下,钙基吸收剂对 SO<sub>2</sub>有很好的脱除效果,脱硫率可达 90%以上。但 NO<sub>x</sub>与 SO<sub>2</sub>在气体性质上存在差异(NO<sub>2</sub>的水溶性比 SO<sub>2</sub>差),因此同一反应器内脱硫同时达到理想的脱硝效果是该工艺的关键。为解决这一问题,本文利用固定床和液相吸收反应器研究低温下 NO<sub>x</sub>钙基吸收特性,并在工业试验装置上进行脱硝效果验证。

## 1 试 验

### 1.1 NO<sub>2</sub>吸收活性评价试验装置

利用固定床和液相吸收反应器研究低温条件下 Ca(OH)<sub>2</sub>对 NO<sub>x</sub>的吸收特性。以 NO<sub>2</sub>代表 NO 氧化后的高阶 NO<sub>x</sub>。图 1(a)是固定床试验装置,由气体混合预热器、吸收反应器、蒸汽发生器 3 部分组成,反应器内径 22 mm。采用鼓泡法对模拟烟气进行增湿,为防止蒸汽冷凝,从蒸汽发生器出口至烟气分析仪采样管管路全部加电伴热及保温。吸收剂采用活性含量 90%以上的 Ca(OH)<sub>2</sub>固体粉末,1 mm 石英砂做惰性分散剂。图 1(b)是液相吸收试验装置,以一定浓度的 Ca(OH)<sub>2</sub>悬浮液作为吸收剂。所需气体由高纯 N<sub>2</sub>、高纯 O<sub>2</sub>、1% NO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>为平衡气)高压气瓶提供。采用德国德图 350 烟气分析仪测量污染物气体成分。

### 1.2 工业试验装置

由于实验室与现场条件有较大差异,利用配套 20 t/h 煤粉锅炉的氧化耦合灰钙循环污染物一体化脱除工业试验装置对实际脱硝效果进行验证,并与基础试验结果进行比较。氧化耦合灰钙循环污染物一体化脱除试验装置如图 2 所示,该试验装置由 NO 预氧化单元和灰钙循环吸收单元 2 部分组成,其中

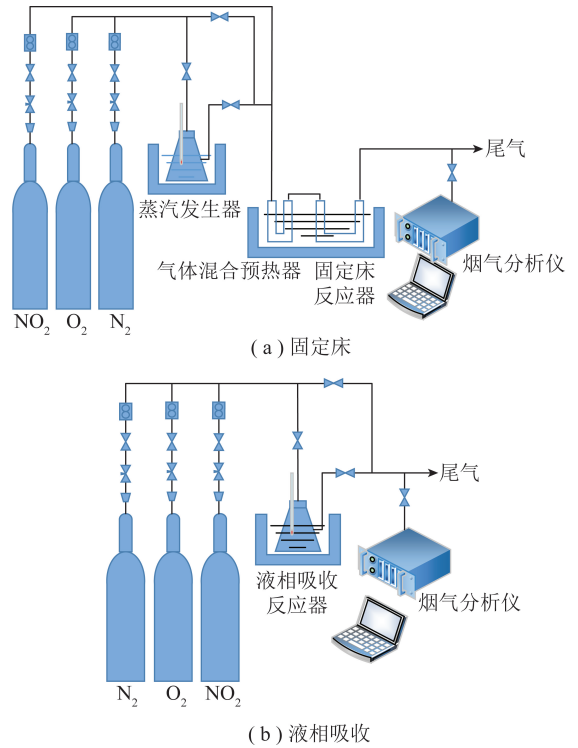


图 1 NO<sub>2</sub>钙基吸收试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of NO<sub>2</sub> calcium-based absorption experimental device

灰钙循环吸收单元采用气体快速床反应器。在氧化烟道进出口及引风机前烟道开 3 个测试口,分别为测点 1、测点 2 和测点 3。氧化剂采用臭氧,臭氧制备采用高压放电法,氧气源为液氧。吸收剂为粉煤灰掺混部分 Ca(OH)<sub>2</sub>。

试验期间,测点 1 平均烟气温度 140 ℃,表压 -1 600 Pa,烟速 12 m/s,烟道截面 0.57 m<sup>2</sup>,O<sub>3</sub>投加量 8.5 kg/h。由式(1)计算得到测点 1 平均烟气量为 24 500 m<sup>3</sup>/h。受现场试验条件限制,其他工艺条

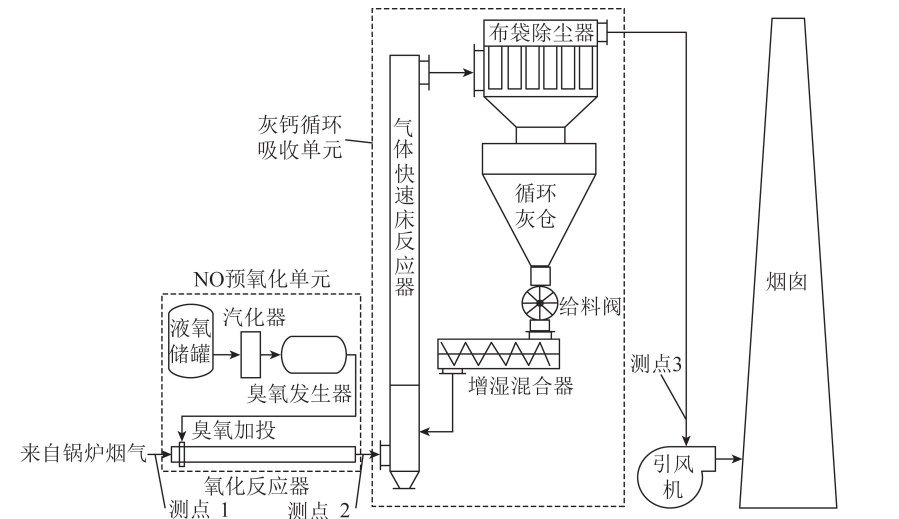


图 2 氧化耦合灰钙循环污染物一体化脱除试验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of pollutants integration removal test device of oxidation coupled ash-calcium recycling

件相似,通过改变测点1处的NO浓度改变 $[O_3]/[NO]$ ,考察不同 $[O_3]/[NO]$ 对氧化产物的吸收、NO氧化及总脱硝率的影响规律。

根据测点1和测点2的NO折算浓度计算NO氧化效率,根据测点1和测点3的NO<sub>x</sub>折算浓度计算总脱硝率,由NO氧化率和总脱硝率计算得NO<sub>x</sub>钙基吸收率;由测点1的NO质量流量与臭氧投加量计算得到 $[O_3]/[NO]$ ,结果见表1。计算公式如下:

$$\eta_o = 100 \times [C_1(NO) - C_2(NO)_2]/C_1(NO) \quad (1)$$

$$\eta = 100 \times [C_1(NO_x) - C_3(NO_x)]/C_1(NO_x) \quad (2)$$

$$\eta_a = \eta/\eta_o \times 100\% \quad (3)$$

$$Q_y = 3600vS \quad (4)$$

$$G(NO) = \frac{273 \times (101325 - P) \times C(NO) \times 30}{101325 \times (273 + T) \times 22.4} Q_y \quad (5)$$

$$[O_3]/[NO] = 30G(O_3)/[48G(NO)] \quad (6)$$

式中, $\eta_o$ 为NO氧化率,%; $\eta$ 为总脱硝率,%; $\eta_a$ 为NO<sub>x</sub>钙基吸收率,%; $C_1(NO)$ 、 $C_1(NO_x)$ 分别为测点1的NO和NO<sub>x</sub>折算浓度, $mg/m^3$ ; $C_2(NO)$ 为测点2的NO折算浓度, $mg/m^3$ ; $C_3(NO_x)$ 为测点3的NO<sub>x</sub>折算浓度, $mg/m^3$ ; $Q_y$ 为烟气量, $m^3/h$ ; $v$ 为气速, $m/s$ ; $S$ 为烟道截面积, $m^2$ ; $G(NO)$ 为NO质量流量, $kg/h$ ; $G(O_3)$ 为O<sub>3</sub>质量流量, $kg/h$ ; $C(NO)$ 为NO体积分数, $10^{-6}$ ; $T$ 为烟气温度, $^{\circ}C$ ; $P$ 为烟道内表压, $Pa$ 。

表1 不同进口NO<sub>x</sub>浓度对应的 $[O_3]/[NO]$ Table 1  $[O_3]/[NO]$  corresponding to different inlet NO<sub>x</sub> concentration

序号	测点1 NO 测试浓度/ $10^{-6}$	测点1 NO 折算浓度/ $(mg \cdot m^{-3})$	$[O_3]/[NO]$
1	280	423	0.9
2	213	354	1.0
3	168	280	1.5
4	141	231	1.8

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 表征方法

采用 Nicolet380 傅里叶变换红外光谱仪,样品经 KBr 压片,分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描区间  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描 256 次。

#### 1.3.2 数据测试

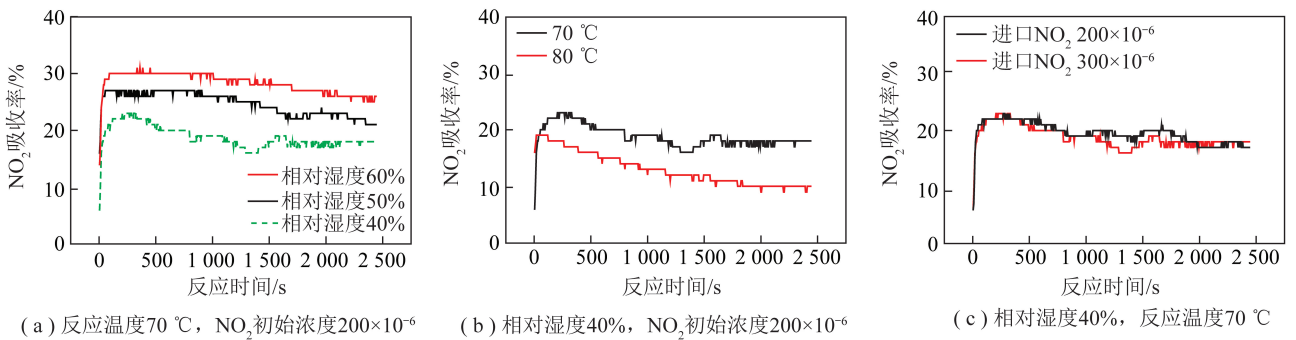
采用德图 350 烟气分析仪测量试验装置各测点的 NO<sub>x</sub>浓度,按基准氧 9%折算;用德图 350 烟气分析仪自带温度计测量测点烟气温度;用德图压力计和 L 型皮托管测量烟气气速及表压。

## 2 结果及分析

### 2.1 固定床 NO 钙基吸收

#### 2.1.1 单因素试验

O<sub>2</sub>含量 5%,Ca(OH)<sub>2</sub>质量 1 g,N<sub>2</sub>体积流量 1500 mL/min条件下,利用固定床活性评价装置考察了相对湿度、反应温度、NO<sub>2</sub>初始浓度对 NO<sub>2</sub>钙基吸收效果的影响,结果如图 3 所示。

图3 不同相对湿度、温度和NO<sub>2</sub>初始浓度下Ca(OH)<sub>2</sub>对NO<sub>2</sub>的吸收效果比较Fig.3 Comparison of absorption effect of Ca(OH)<sub>2</sub> on NO<sub>2</sub> at different relative humidity, temperature and initial concentrations of NO<sub>2</sub>

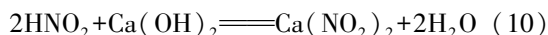
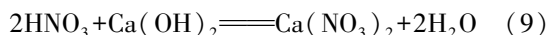
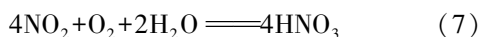
在固定床反应器内,水蒸气会在固体吸收剂颗粒表面凝结形成液膜,凝结水量随通入气体相对湿度的增大而增加<sup>[23-24]</sup>。NO<sub>2</sub>可溶于水,在液膜内,NO<sub>2</sub>与Ca(OH)<sub>2</sub>间的反应形式将由气固非均相反应转变为离子反应。由图3(a)可知,相对湿度50%~60%时,Ca(OH)<sub>2</sub>对NO<sub>2</sub>的吸收率随相对湿度的增加而增大。这是因为相对湿度越大,在吸收剂表面

形成的水膜面积越大,进入液膜的反应物量也越多,反应速率随之提高,脱硝率也越大。由图3(b)可知,70~80℃下,温度越高,Ca(OH)<sub>2</sub>的NO<sub>2</sub>脱除率越低,且在相同时间段内的失活速率越快。这是因为,反应温度对NO<sub>2</sub>吸收反应有多重作用。温度升高会增加反应速率,但温度升高也会导致反应物的溶解度降低,使得传质的推动力下降。另外,NO<sub>2</sub>与

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  的反应为放热反应, 升高温度不利于反应的发生。综合而言, 温度升高对  $\text{NO}_2$  的表观钙基吸收率有负面影响。由图 3(c) 可知, 2 种初始浓度 ( $200 \times 10^{-6}$ 、 $300 \times 10^{-6}$ ) 下,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对  $\text{NO}_2$  的吸收率随时间的变化趋势相近。说明在低浓度范围内,  $\text{NO}_2$  初始浓度变化对脱硝效果影响较小。

### 2.1.2 产物表征

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{NO}_2$  可能发生如下反应:



利用 FT-IR 对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{NO}_2$  反应产物的官能团进行表征, 以此推测二者的化学反应过程, 结果如图 4 所示, 产物的试验条件如下: 反应温度  $70^\circ\text{C}$ , 相对湿度 60%,  $\text{NO}_2$  初始浓度  $200 \times 10^{-6}$ ,  $\text{O}_2$  含量 5%,  $\text{N}_2$  流量 1 500 mL/min,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量 1 g。图中  $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  的特征峰(2 个官能团吸收峰接近, 此处难以区分), 说明反应产物中有硝酸盐或(和)亚硝酸盐的存在, 峰值较弱主要与反应持续时间短、吸收产物量相对较少有关。红外结果表明发生了上述反应(3)或(4), 即  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{NO}_2$  发生中和反应生成硝酸盐或亚硝酸盐, 或者 2 种产物同时存在。

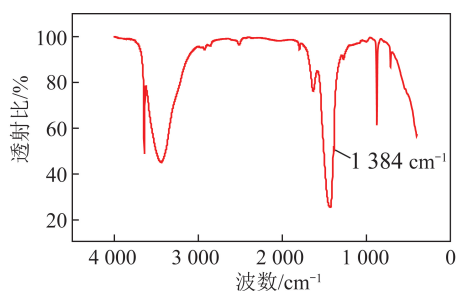


图 4 脱硝产物红外表征结果

Fig.4 IR results of denitration products

## 2.2 液相吸收

利用液相吸收反应器研究湿法条件下  $\text{NO}_2$  的钙基吸收情况。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浊液浓度 1%、 $\text{NO}_2$  初始浓度  $200 \times 10^{-6}$ 、 $\text{N}_2$  流量 1 500 mL/min、 $\text{O}_2$  含量 5%、反应温度  $70^\circ\text{C}$ 、时间 4 000 s 时,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浊液对  $\text{NO}_2$  吸收率随时间的变化如图 5 所示。可知试验开始后反应器出口  $\text{NO}_2$  吸收率瞬时上升, 之后维持在 85%~100%,  $\text{NO}_2$  平均脱除率大于 90%。液相吸收比固定床的  $\text{NO}_2$  钙基脱除率高, 原因是液态水的存在为气态的  $\text{NO}_2$  和固态的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应提供接触

介质, 能使反应速率很低的气固反应变为快速离子化反应, 在一定范围内液态水越多脱除效果越好; 且在固定床反应器内吸收剂为静止状态, 传质差也导致吸收率偏低。

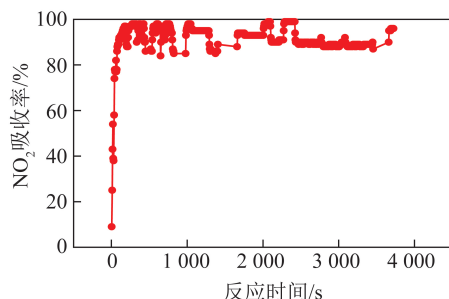


图 5  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浊液对  $\text{NO}_2$  吸收率随时间的变化趋势

Fig.5 Trend of absorption of  $\text{NO}_2$  by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension solution with time

## 2.3 工业试验

由于试验期间氧化进口 NO 浓度变化不大, 忽略初始 NO 浓度差异对试验结果的影响。不同  $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$  对氧化、吸收及脱硝效果的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 在初始 NO 浓度为  $231 \sim 423\ \text{mg}/\text{m}^3$ 、吸收温度  $75^\circ\text{C}$ 、氧化温度  $140^\circ\text{C}$ 、 $[\text{O}_3]/[\text{NO}] = 0.9 \sim 1.8$  条件下, 钙基吸收剂对  $\text{NO}_x$  的吸收率为 83%~89%, NO 氧化率为 74%~97%, 总脱硝率为 66%~87%。当进口 NO 浓度为  $231\ \text{mg}/\text{m}^3$ 、 $[\text{O}_3]/[\text{NO}] = 1.8$  时, 试验装置出口的 NO 浓度为  $30\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

固定床试验表明, 同一吸收剂对 NO 氧化产物的脱除率主要受反应温度、相对湿度的影响, 具体到工业试验, 以上 2 个因素与循环灰的增湿水量直接相关, 在其他条件相同的情况下, 增湿水量越大, 反应温度越低, 相对湿度越大。由于试验期间反应器内的工艺条件相近, 因此钙基吸收率维持在 85% 左右。与固定床和液相吸收试验结果对比发现, 3 种方法脱硝率存在以下规律: 湿法(液相吸收) > (气体快速床) > 干法(固定床), 半干法的  $\text{NO}_x$  脱除率与湿法接近。这一结果主要受增湿方式的影响, 即液态水的存在及相对量是影响离子化吸收反应的关键因素。

由图 6 可知, 氧化率和脱硝率随  $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$  的增加呈上升趋势, 氧化后 NO 浓度及装置出口  $\text{NO}_x$  浓度随之减少, 结果与文献[14]结论相近。臭氧与 NO 的氧化属于快速不可逆过程, 王智化等<sup>[14]</sup>认为, 当  $[\text{O}_3]/[\text{NO}] \leq 1$  时, NO 的氧化产物主要是  $\text{NO}_2$ ; 当  $[\text{O}_3]/[\text{NO}] > 1$ , 即臭氧过量时,  $\text{O}_3$  继续氧化  $\text{NO}_2$  生成其他更高阶  $\text{NO}_x$ , 如  $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  等, 水溶性比

$\text{NO}_2$ 高,相应的钙基脱除率也高。因此,在一定范围内 $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ 越高,脱硝效果越好,但臭氧逃逸也随之增多,因此在实际操作时需控制在合理范围。

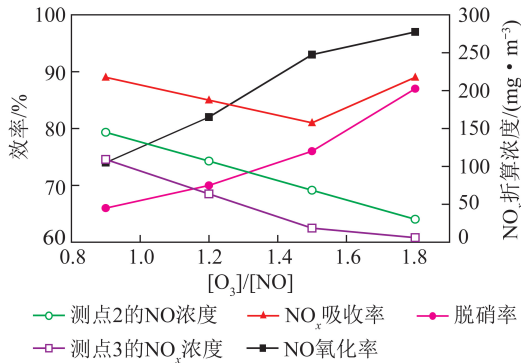


图6 不同 $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$ 对氧化、吸收及脱硝效果的影响

Fig.6 Effects of different $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$  on oxidation, absorption and denitration

### 3 结 论

1)为解决中小型燃煤工业锅炉的污染物治理难题,提出了一种氧化耦合灰钙循环污染物一体化脱除工艺。针对该工艺中的NO脱除开展试验研究,采用固定床和液相吸收试验装置,研究低温条件下钙基吸收剂对 $\text{NO}_x$ 的吸收特性,在气体快速床工业试验装置上进行脱硝验证。

2)相对湿度40%~60%、 $\text{O}_2$ 含量5%、70~80℃低温条件下,固定床装置上 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 $\text{NO}_2$ 脱除率为20%~30%;在进口 $\text{NO}_2$ 浓度 $200 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液浓度1%、 $\text{O}_2$ 含量5%、70℃条件下,液相吸收法平均脱硝率大于90%;在碱性增湿条件下, $\text{NO}_2$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生中和反应生成硝酸盐、亚硝酸盐。

3)在进口NO浓度231~423  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、吸收温度75℃、氧化温度140℃、 $[\text{O}_3]/[\text{NO}] = 0.9 \sim 1.8$ 条件下,钙基吸收剂对 $\text{NO}_x$ 的吸收率为83%~89%,NO氧化率为74%~97%,总脱硝率为66%~87%。在进口浓度231  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、吸收温度75℃、氧化温度140℃、 $[\text{O}_3]/[\text{NO}] = 1.8$ 条件下, $\text{NO}_x$ 排放浓度最低为30  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,达到超低排放水平。

4)3种方法的脱硝率存在以下规律:湿法(液相吸收)>半干法(气体快速床)>干法(固定床),半干法与湿法接近。结果受增湿方式的影响,即液态水的存在及相对量是影响离子化吸收反应的关键因素。

### 参考文献 (References):

[1] 武春锦,吕武华,梅毅,等.湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析[J].化工进展,2015,34(12):4368-4374.

WU Chunjin, LYU Wuhua, MEI Yi, et al. Application and running economic analysis of wet flue gas desulfurization technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34 (12): 4368-4374.

[2] 吴忠标,刘越,谭天恩.双碱法烟气脱硫工艺的研究[J].环境科学学报,2001,21(5):534-537.

WU Zhongbiao, LIU Yue, TAN Tian'en. Study of dual-alkali FGD process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21 (5): 534-537.

[3] 王爱军,祁海鹰,由长福,等.循环流化床烟气脱硫技术实验研究[J].燃烧科学与技术,2000,64(4):351-355.

WANG Aijun, QI Haiying, YOU Changfu, et al. Experimental study of FGD technology by CFB at 400-800 °C [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2000, 64 (4): 351-355.

[4] 王运军,王海亮,段钰锋. NID 半干法脱硫系统脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的试验研究[J].锅炉技术,2011,42(3):72-75.

WANG Yunjun, WANG Hailiang, DUAN Yufeng. Experimental research of NID semi-dry desulfurization of flue gas [J]. Boiler Technology, 2011, 42 (3): 72-75.

[5] 顾兵,何申富,姜创业.SDA 脱硫工艺在烧结烟气脱硫中的应用[J].环境工程,2013,31(2):53-56.

GU Bing, HE Shenfu, JIANG Chuangye. Application of spray drying absorption (SDA) in desulfurization of sintering flue gas [J]. Environmental Engineering, 2013, 31 (2): 53-56.

[6] 秦天牧,刘吉臻,杨婷婷,等.火电厂 SCR 烟气脱硝系统建模与运行优化仿真[J].中国电机工程学报,2016,36(10):2699-2730.

QIN Tianmu, LIU Jizhen, YANG Tingting, et al. SCR denitration system modeling and operation optimization simulation for thermal power plant [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36 (10): 2699-2730.

[7] 曹庆喜,刘沛奇,张雨谦,等.大型燃煤锅炉 SNCR 脱硝的数值模拟[J].节能技术,2012,30(4):291-294.

CAO Qingxi, LIU Peiqi, ZHANG Yuqian, et al. Numerical study of SNCR process in large coal fired utility Boiler [J]. Energy Conservation Technology, 2012, 30 (4): 291-294.

[8] 周国宁,曾祥鹏.SNCR/SCR 联合脱硝在燃煤锅炉上的模拟应用[J].环境科学与技术,2015,38(12):302-306.

ZHOU Guoning, ZENG Xiangpeng. Application of hybrid denitrification technology SNCR & SCR onto 410 t/h boiler [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38 (12): 302-306.

[9] PARK H, CHOI S, PARK D. Simultaneous treatment of NO and  $\text{SO}_2$  with aqueous  $\text{NaClO}$  solution in a wet scrubber combined with a plasma electrostatic precipitator [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 285 (21): 117-126.

[10] 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,2008,28(1):112-116.

WEI Linsheng, ZHOU Junhu, WANG Zhihua, et al. Research on simultaneous desulfurization and denitrification by ozone oxidation integrated with Chemical scrubber: Theoretical analysis of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  absorption properties of limestone slurry [J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28 (1): 112-116.

- [11] MOCHIDA I, KAWABUCHI Y, KAWANO S, et al. High catalytic activity of pitch-based activated carbon fibres of moderate surface area for oxidation of NO to NO<sub>2</sub> at room temperature [J]. *Fuel*, 1997, 76(6): 543-548.
- [12] 许绿丝, 曾汉才, 曾伟. 活性炭纤维脱除 SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>/Hg 中传递过程的影响 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 6(9): 129-132.  
XU Lusi, ZENG Hancan, ZENG Wei. Study of the influence of transport process on removal in SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>/Hg by activated carbon fibers [J]. *J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech. (Natural Science Edition)*, 2008, 6(9): 129-132.
- [13] 钟兰狄. 最新低温脱除硫、硝、汞等多层次洁净燃气的环保技术 [J]. *电力环境保护*, 2008, 23(3): 1-3.  
ZHONG Landi. New low temperature integrated multi-pollutant emission control technology for fossil fuel combustion [J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2008, 23(3): 1-3.
- [14] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO<sub>x</sub> 及 SO<sub>2</sub> 的试验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(11): 1-5.  
WANG Zhihua, Zhou Junhu, Wei Linsheng, et al. Experimental research for the simultaneous removal of removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> in flue gas by O<sub>3</sub> [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(11): 1-5.
- [15] WANG Z H, ZHOU J H, FAN J R, et al. Direct numerical simulation of ozone injection technology for NO<sub>x</sub> control in flue gas [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2432-2438.
- [16] WANG H Q, ZHOU K, SUN C L, et al. Numerical evaluation of the effectiveness of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> generation during the NO ozonation process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41(3): 51-58.
- [17] 马强. 烟气中多种污染物超低排放的活性分子氧化及一体化脱除机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- MA Qiang. Study on active molecule oxidation and removal mechanism of ultra-low emissions of multiple flue gas pollutants [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [18] 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.
- [19] BOC Gases. Demonstration and feasibility of BOC Lo TO<sub>x</sub> system for NO<sub>x</sub> control on flue gas from coal-fired combustor [C] // 2000 Conference on Selective Catalytic and Non-Catalytic Reduction for NO<sub>x</sub> Control. Radisson Hotel Green Tree Pittsburgh. PA, 2000.
- [20] 叶春波, 涂先红, 李超恒, 等. NaClO<sub>2</sub> 水溶液脱硝的工艺条件及机理 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2016, 32(2): 176-182.  
YE Chunbo, TU Xianhong, LI Chaoheng, et al. Conditions and mechanism of denitrification of NaClO<sub>2</sub> aqueous solution [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2016, 32(2): 176-182.
- [21] 李婷. 基于半干法 NGD 脱硫技术的 SO<sub>2</sub> 超低排放试验研究 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(4): 119-124.  
LI Ting. Experimental study on ultra-low emission base on semi-dry NGD desulfurization technology [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(4): 119-124.
- [22] 李婷, 肖翠微, 张鑫, 等. 粉煤灰在燃煤锅炉烟气脱硫中的应用 [J]. *洁净煤技术*, 2013, 19(5): 82-84.  
LI Ting, XIAO Cuiwei, ZHANG Xin, et al. Application of fly ash in flue gas desulfurization of coal-fired boiler [J]. *Clean Coal Technology*, 2013, 19(5): 82-84.
- [23] CHRISTOPHER H Nelli, GARY T Rochelle. Nitrogen dioxide reaction with alkaline solids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35: 999-1005.
- [24] CHRISTOPHER H Nelli, GARY T Rochelle. Simultaneous sulfur dioxide and nitrogen dioxide removal by calcium hydroxide and calcium silicate solids [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, 48: 819-828.