

臭氧氧化结合氨水吸收的烟气脱硫脱氮研究*

胡大芬 胡兆吉** 魏林生 吴亮红

(南昌大学环境与化学工程学院, 南昌, 330031)

摘 要 用氨水溶液吸收法脱除烟气中被臭氧氧化后的 SO_x 、 NO_x , 分析了吸收反应的产物, 得出了化学反应的总方程式, 利用热力学原理计算了化学反应达到平衡时 SO_x 、 NO_x 、 CO_2 的分压; 对氨水吸收法脱除烟气中被臭氧氧化后的 SO_x 、 NO_x 的吸收机理进行了研究, 分析了 SO_x 、 NO_x 在氨水溶液中的吸收特性. 结果表明: 臭氧氧化结合氨水吸收同时脱硫脱氮是可行的, 尤其对 SO_x 、 NO_x 的脱除率几乎达到 100%, 而且能在一定程度上吸收 CO_2 ; SO_x 和 NO_x 的分压变化对溶液 pH 值的影响比 CO_2 分压变化要大, 说明 SO_x 、 NO_x 的脱除率要大于 CO_2 .

关键词 臭氧氧化, 氨水吸收, 烟气, 脱硫脱氮.

煤是目前工业生产中主要能源之一, 其燃烧排放的 SO_x 和 NO_x 是酸雨的前体物, 可造成严重的大气污染, 因此, 烟气同时脱硫脱氮技术的开发成为了目前大气污染控制领域中的研究热点^[1]. 对于电厂燃煤锅炉排放的 SO_2 和 NO_x , 各国相继开发了许多同时脱硫脱氮的方法, 有电子束法、活性焦炭吸附法、脉冲电晕等离子体法等^[2]. 目前, 烟气同时脱硫脱氮主要采用湿法脱硫脱氮技术, 相对于石灰石-石膏法, 氨法具有吸收反应速率快、气液比高、脱除效率高等优势, 而且其脱硫的副产品硫酸铵是一种农家肥料, 其销售收入还可以抵消部分运行费用, 因此氨法脱硫脱氮技术的应用呈上升趋势^[3-4].

烟气中的氮氧化物中 90% 是 NO , 但它不溶于水, 因此湿法技术很难将其脱除. 臭氧是一种强氧化剂, 它能氧化多种污染物, 其在污水处理等行业中也有近百年的成功经验, 但把臭氧应用在烟气中同时脱除多种污染物, 除国外 BOC、CANNON^[5] 公司进行了尝试以外, 魏林生^[2] 等人在理论上探讨了臭氧氧化结合石灰石浆液吸收同时脱硫脱氮的吸收机理和特性, 但臭氧氧化结合氨水吸收同时脱硫脱氮还未见报道, 本文将对臭氧氧化结合氨水吸收同时脱硫脱氮的机理和特性进行探讨, 具有一定的理论指导意义.

1 氨水吸收反应的热力学分析

1.1 氨水吸收化学反应过程分析及总化学方程式

本文采用魏林生^[2] 模拟臭氧氧化烟气的结果对氨水同时脱硫脱氮进行分析, 烟气的压强为 1 atm, 其中 O_2 和 CO_2 各占 10%, SO_2 和 SO_3 分别占 0.16%、0.000058%, NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 分别占 0.0148%、0.0129% 和 0.0021%. 烟气被臭氧氧化后硫化物以 SO_2 为主, 而原来烟气中的 NO 被氧化为高价且易溶于水的氮氧化物, 如 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 等. SO_2 与氨水反应生成亚硫酸铵, 亚硫酸铵与 SO_2 继续反应生成亚硫酸氢铵, 其中亚硫酸铵与 SO_2 反应生成亚硫酸氢铵是吸收 SO_2 最为有效的反应, 并通过往吸收塔底槽加入氨水与亚硫酸氢铵反应使亚硫酸铵重生^[6-7].

目前, 强制氧化工艺已成为优先选择的脱硫工艺, 在强制氧化中, 亚硫酸铵几乎全部被氧化成硫酸铵, 氧化率达 99%^[8]. 由于烟气中也含有一部分氧气, 它会与亚硫酸铵发生氧化反应, 但由于烟气中氧气含量低, 氧化率较低, 一般不予考虑^[9]. 因此, 经过强制氧化后吸收塔底槽中的溶液中 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 离子浓度相对于 SO_4^{2-} 来说非常小, 几乎可以忽略不计.

氨法脱硫是一种气-液两相传质过程^[4, 8]. 事实上, 在氨水吸收 SO_2 的过程中, 由于烟气温度较高且

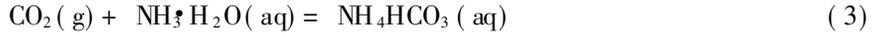
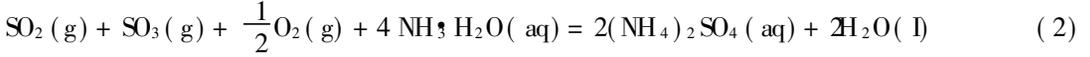
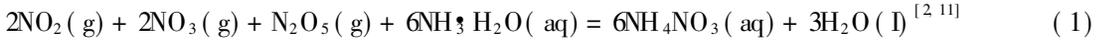
2010 年 3 月 8 日收稿.

* 江西省科技攻关项目 (2009AE00100) 资助.

** 通讯联系人, Tel 0791-3969582; E-mail zhju2005@163.com

与溶液的循环接触,加之烟气中含有少量的氧气,因此吸收反应后不可避免会产生少量的硫酸铵晶体,但是前面已述及,烟气中氧气含量低,氧化率较低,可不予考虑^[9,10]。因此,本文不考虑吸收过程中硫酸铵的结晶,将氨水脱硫视为气-液反应。

综合以上分析,可以得出利用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 吸收同时脱硫脱氮的总化学方程式为:



1.2 化学反应的热力学计算及分析

对于气液反应,化学反应的自由焓变为:

$$\Delta_r G_m = \Delta_f G_m^0 + RT \ln(P_C^c / P_A^a) \quad (4)$$

根据热力学相关定律和公式可推导出,在等温等压下化学反应达到平衡时 $\Delta_r G_m = 0$ 在各物质 $\Delta_f G_m^0$ 、气体反应物分压及摩尔气体常数 R 已知的情况下,可计算出吸收反应平衡时气体在不同温度下的分压力,进而分析其反应进行的可能性,计算结果如表 1 所示。

表 1 NO_x 、 SO_x 、 CO_2 平衡态分压与反应温度 T 间的关系

Table 1 The relation between the partial pressures of the SO_x , NO_x and CO_2 and reaction temperature

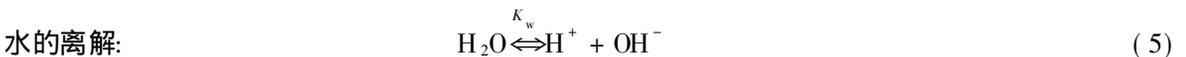
T / K	290	310	330	350	370	390
$P_{\text{NO}_x} / \text{atm}$	6.61×10^{-26}	3.07×10^{-24}	8.95×10^{-23}	1.77×10^{-21}	2.55×10^{-20}	2.78×10^{-19}
$P_{\text{SO}_x} / \text{atm}$	8.52×10^{-71}	3.06×10^{-66}	3.09×10^{-62}	1.08×10^{-58}	1.58×10^{-55}	1.09×10^{-52}
$P_{\text{CO}_2} / \text{atm}$	7.6×10^{-2}	9.0×10^{-2}	1.04×10^{-1}	1.18×10^{-1}	1.33×10^{-1}	1.48×10^{-1}

由表 1 可知,在 290—390K 的范围内,吸收反应达到平衡时 NO_x 、 SO_x 和 CO_2 的分压随温度的升高而增大,说明温度偏高不利于 NO_x 、 SO_x 和 CO_2 的脱除。然而,即使温度升高到 390K, NO_x 、 SO_x 的平衡态分压也极小,数量级小于 10^{-16} ,这说明 NO_x 、 SO_x 的脱除率几乎达到 100%;但反应平衡时 CO_2 的分压仍比较高,且远远大于 NO_x 、 SO_x 的平衡态分压,这说明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对 CO_2 的脱除率并不如 NO_x 、 SO_x , 因此 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 只能在一定程度上脱除 CO_2 。

2 结果与讨论

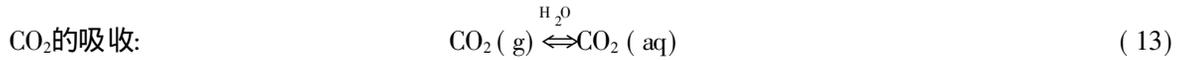
2.1 氨水吸收反应机理

用氨法吸收脱除烟气中的 SO_2 是一种典型的气-液两相传质反应^[8]。在目前的脱硫工艺中,强制氧化工艺已成为一种优先选择,通过利用空压机往吸收塔底槽充入空气, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 几乎全部被氧化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 氧化率达 99%^[8];一般烟气中氧气的含量在 10% 左右^[21],在实际喷淋吸收时,吸收液在整个循环过程中有足够的时间使 NO_x 和 SO_x 不断被吸收氧化成 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,从而几乎完全吸收 NO_x 和 SO_x ,并基本上氧化成 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ^[2,9,11],因此,经过强制氧化后吸收塔底槽溶液中的 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 离子浓度相对于 SO_4^{2-} 来说非常小,几乎可以忽略不计,所以在以下计算中并不考虑 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 离子的影响。在实际 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 吸收烟气臭氧氧化产物的过程中,可不考虑 NO_x 、 SO_x 和 CO_2 相平衡关系,主要反应过程如下:





因为吸收过程存在氧化反应,其反应式为:



式中, K_{s42} 为硫酸的二级电离常数, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_{c1} 为碳酸的一级电离常数, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_{c2} 为碳酸的二级电离常数, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_w 为水的离子积常数, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_N 为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_{s1} 、 K_{s2} 为亚硫酸的一、二级电离常数, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

从上述反应式可以看出,在 NO_x 、 SO_x 和 CO_2 被 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 吸收的过程中, H^+ 浓度起着非常重要的作用,因此,吸收过程中和平衡时的 $[\text{H}^+]$ 或 pH 值是一个非常重要的参数.

2.2 吸收反应特性分析

氨气是一种易挥发性气体,因此吸收过程中不可避免会出现氨逃逸的现象,造成氨的损失.目前,工业上为降低氨逃逸的问题采取了一系列措施,如采用浓度较低的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (一般选用 5%—10%的低浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 99.5%的液氨)、控制 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的喷入量及控制吸收液的 pH 值等措施^[4,7],通过这些措施,使得氨逸达到国家的排放标准,并能有效降低氨的损失.

为了探讨烟气中各气体分压对平衡溶液 pH 值的影响规律,在以下的计算中,只考虑 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电解,忽略了氨气的挥发度,假设在吸收过程中没有氨的逃逸.

根据气液平衡关系、液相各离子之间的化学平衡关系,可依次得出反应平衡时各离子浓度之间的关系式.若反应后溶液还有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,根据溶液的电中性原理可得:

$$(K_{s42}K_w + K_N K_{s42} [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] - K_w [\text{SO}_4^{2-}]_0) [\text{H}^+]^3 - (2K_{s42}K_w [\text{SO}_4^{2-}]_0 + K_{s42}K_w [\text{NO}_3^-]_0) [\text{H}^+]^2 - (H_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} K_{c1} + K_w) K_{s42} K_w [\text{H}^+] - 2H_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} K_{c1} K_{c2} K_{s42} K_w = 0 \quad (17)$$

式中, H_{CO_2} 为 CO_2 的溶解度系数, $\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{atm})^{-1}$, P_{CO_2} 为 CO_2 的分压, atm .

若反应后溶液无 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,由于 CO_2 的溶解度和电离常数很低,因此反应后阴离子基本上是 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,根据溶液的电中性原理则有:

$$[\text{H}^+] \approx 2[\text{SO}_4^{2-}]_0 + [\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad (18)$$

反应后溶液是否还有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,可根据酸碱中和反应原理及它们间的反应浓度的差值来判断.

2.3 计算结果及分析

设 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CO_2 分压为 $0.1 \text{ atm} - 0.6 \text{ atm}$,液气比 M 为 $10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ (液气比为处理单位体积烟气所需 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的体积,即 $M = V_{\text{氨水}} / V_{\text{烟气}}$),根据式(17)和(18)可计算出平衡时溶液的 $[\text{H}^+]$ 浓度,进而得到 pH 值. CO_2 分压、 SO_x 分压、 NO_x 分压对平衡溶液 pH 值的影响分别如图 1、2所示.

由图 1、2可以看出,反应平衡时溶液的 pH 值都随 CO_2 分压、 SO_x 分压、 NO_x 分压增大而增大,并且其随 SO_x 和 NO_x 的分压的变化幅度最大,因此可以看出 SO_x 和 NO_x 的分压变化对平衡时溶液的 pH 值影响要比 CO_2 分压变化的影响大,主要是因为 CO_2 的溶解度和相应的电离常数比 NO_x 和 SO_x 的溶解度和电离常数小,这说明了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对 NO_x 和 SO_x 的吸收效率要大于 CO_2 的吸收效率,即 NO_x 和 SO_x 的脱除率要大于 CO_2 的脱除率, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 只能在一定程度上吸收脱除 CO_2 ,因此可以不考虑烟气中 CO_2 含量变化对

脱硫脱氮的影响. 孔华^[13]和魏林生^[2]相继证实了这一点, 得出当烟气中 SO_x 的分压大于 9.87×10^{-6} atm 时, CO_2 分压的变化对脱硫的影响可以忽略.

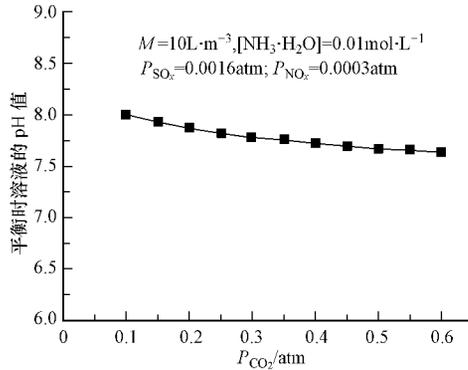


图 1 溶液 pH 值随 CO_2 分压的变化

Fig 1 The variation of pH with CO_2 partial pressure

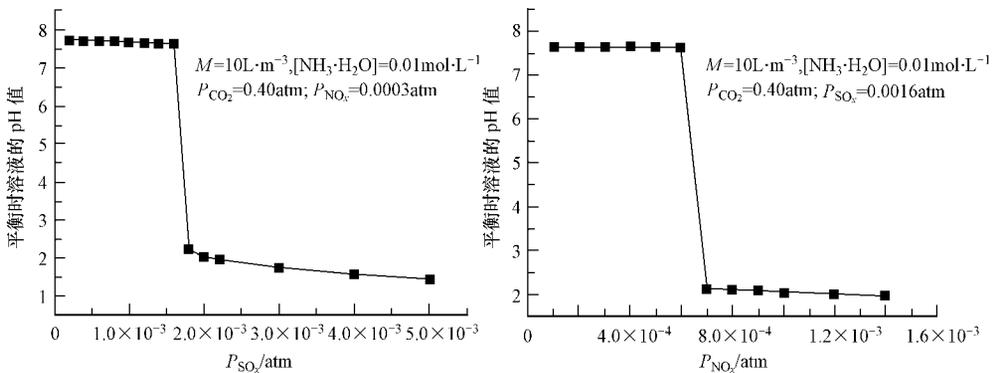


图 2 溶液 pH 值随 SO_x 分压、 NO_x 分压的变化

Fig 2 The variation of pH with SO_x partial pressure and NO_x partial pressure

3 结论

(1) 通过分析得出了氨水吸收臭氧氧化后烟气的总化学方程式, 并利用热力学原理计算出了化学反应达到平衡时 NO_x 、 SO_x 、 CO_2 的分压, 结果表明, 臭氧氧化结合氨水吸收同时脱硫脱氮是可行的, 且对 NO_x 和 SO_x 的脱除率几乎达到 100%, 而且能在一定程度上吸收 CO_2 , 同时反应生成副产品硫酸铵.

(2) 分析了氨水同时脱硫脱氮的吸收反应机理, 并从气液平衡关系、液相各离子之间的化学平衡关系和溶液的电中性原理出发, 讨论了氨水同时脱硫脱氮的吸收特性, 得出在 NO_x 、 SO_x 和 CO_2 被氨水吸收的过程中, H^+ 浓度起着非常重要的作用.

(3) 通过计算分析了烟气中 NO_x 、 SO_x 和 CO_2 的不同分压对平衡时溶液的 pH 值的影响, 结果表明, 反应平衡时溶液的 pH 值都随 CO_2 分压、 SO_x 分压、 NO_x 分压增大而增大, 并且其随 SO_x 和 NO_x 的分压的变化幅度最大. 并且 CO_2 分压对溶液 pH 值的影响比 NO_x 和 SO_x 分压的影响要小, 这说明了氨水对 NO_x 和 SO_x 的吸收效率要大于对 CO_2 的吸收效率.

参 考 文 献

- [1] 赵毅, 刘凤, 赵音, 等. 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. 化学学报, 2008, 66(15): 1827-1832
- [2] 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
- [3] 王晓宇, 王彦明. 氨法烟气脱硫技术及适用性分析[J]. 化工生产与技术, 2008, 15(2): 47-51

- [4] 车建炜, 申林艳, 刘月生. 氨法脱硫工程应用中的几个问题的探讨 [J]. 中国电力教育, 2005: 246-248
- [5] Jarvis J B, Day A T, Suchak N J. $\text{Li}^+\text{O}_x^{\text{TM}}$ process flexibility and multipollutant control capability [R]. The Mega Symposium and Air & Waste Management Association's Specialty Conference, 2003: 19-22
- [6] 史海元, 于志刚. 锅炉烟气氨法脱硫技术简介 [J]. 内蒙古石油化工, 2008, (21): 82-83
- [7] 吴忠标, 刘越, 盛重义, 等. 氨法烟气脱硫工艺实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 135-137
- [8] 田文平, 齐国江, 周彦. 氨法脱硫工艺应用小结 [J]. 中氮肥, 2010, (1): 29-30
- [9] 高福祥, 周国松, 郑红. 氨法烟气脱硫技术的可行性探讨 [J]. 节能, 2007, (8): 40-43
- [10] 周大明, 王雪妮. 氨法烟气脱硫可行性分析及工业运行 [J]. 氮肥技术, 2009, 30(4): 48-51
- [11] 乔慧萍, 杨柳. 湿法同时脱硫脱硝工艺中脱硝吸收剂的研究现状 [J]. 电力环境保护, 2009, 25(1): 1-3
- [12] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- [13] 孔华. 石灰石湿法烟气脱硫技术的试验和理论研究 [D]. 浙江大学博士论文, 2001

STUDY ON FUME DESULFURIZATION AND DENITRIFICATION BY $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ABSORPTION COMBINED WITH OZONE OXIDATION

HU Dafen HU Zhaoji WEI Linsheng WU Lianghong

(Environmental and Chemical Engineering College of Nanchang University, Nanchang 330031, China)

ABSTRACT

SO_x and NO_x in fumes oxidized by ozone were absorbed by $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$. The chemical reaction equations were obtained by analyzing the products of the reactions. And the reaction mechanisms of SO_x and NO_x absorption were studied. The characteristics of SO_x and NO_x absorption were analyzed. The partial pressures of SO_x , NO_x and CO_2 were calculated based on thermodynamic principle when reactions achieved equilibrium. The results showed that the simultaneous desulfurization and denitrification by $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ absorption combined with ozone oxidation were feasible. Not only efficiency of SO_x and NO_x removal almost reached at 100%, but also CO_2 was removed to some extent. The variation of SO_x and NO_x partial pressures was more important to the pH than that of CO_2 , reflecting that the removal efficiency of SO_x and NO_x were better than that of CO_2 .

Keywords ozone oxidation, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ absorption, fumes, desulfurization and denitrification