

臭氧氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝的研究

魏林生, 周俊虎, 王智化, 岑可法
(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:为深入研究和开发臭氧氧化结合化学吸收同时脱除多种污染物技术,阐明了石灰石吸收脱除臭氧氧化产物(SO₂和NO_x)的吸收反应机理,通过气流固平衡理论对石灰石浆液吸收SO₂和NO_x特性进行了分析研究。理论分析表明:烟气中CO₂对SO₂和NO_x吸收的影响可以忽略,并给出浆液在吸收容量所能承受的最大气流比。当[CaCO₃]=0.05 mol/l时,临界点M=600~700;当[CaCO₃]=0.1 mol/l时,临界点M=1200~1300;当[CaCO₃]=0.15 mol/l时,临界点M=1900~2000。

图4表1参9

关键词:环境工程;脱硫脱硝;吸收特性;臭氧

利用臭氧同时脱硫脱硝过程中NO的氧化机理研究

王智化,周俊虎,温正城,张彦威,岑可法
(浙江大学 热能工程研究所,能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘要:NO的氧化过程是实现臭氧氧化同时脱硫脱硝技术的关键,在构建65步臭氧氧化NO_x的详细化学反应机理的基础上,通过敏感度分析确定了NO_x的主要氧化历程,并与机理试验结果进行了对比验证。结果表明NO_x的氧化是逐级进行的,首先NO氧化生成NO₂,当O₃过量后生成NO₂和少量N₂O₅。在n(O₃):n(NO)<1的情况下主要产物为NO₂,NO₂、N₂O₅只有在O₃过量条件下才会产生。在多层栓流反应器中进行的试验结果与模拟结果吻合良好,进一步验证了本反应机理的正确性。在机理分析与试验中均发现有N₂O的生成,但其生成量很小,试验中均发现小于4×10⁻⁶。试验结果发现在100℃和200℃条件下,温度变化对于O₃与NO之间的氧化反应影响很小,当n(O₃):n(NO)=1.0时,分别达到了89.2%和85.0%的氧化效率。

关键词:臭氧;NO_x反应机理;敏感度分析

中图分类号:X511 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-973X(2007)05-0765-05

Mechanism investigation on NO oxidation during NO_x and SO₂ simultaneous removal process by ozone

WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu, WEN Zheng-cheng, ZHANG Yan-wei, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The NO oxidation is the key step for simultaneously removing NO_x and SO₂ by ozone injection process. A detailed chemical reaction mechanism including 65 steps between ozone and NO_x was developed. Sensitivity analysis was performed to determine the main reaction routes for NO oxidation. The kinetic simulation results were verified by experimental results in a precise plug flow reactor. NO was firstly oxidized into NO₂ and then NO₂, N₂O₅ step by step. NO₂ is predominant product when n(O₃):n(NO) less than 1. Compared to NO₂, NO₃ and N₂O₅ only appear when ozone is surplus, with the amounts of NO₃ and N₂O₅ being relatively small. The kinetic simulation results fit well with the experimental results, which confirmed the correctness and accuracy of the mechanism. The formation of N₂O was found both in mechanism analysis and experimental results, but the amounts of N₂O were smaller than 4×10⁻⁶ in all the tests. There was little difference in the reactions between ozone and NO at 100℃ and 200℃, because 89.2% and 85.0% of NO were separated at n(O₃):n(NO)=1.0 respectively.

Key words: ozone; NO_x; reaction mechanism; sensitivity analysis

煤燃烧过程中产生的SO₂、NO_x、PM、重金属等污染物对环境产生的影响日益严重。目前电站锅炉对于SO₂的控制大量采用湿法烟气脱硫装置,效率可达95%以上^[1]。对于NO_x的控制,常规控制方法有:炉内燃烧控制包括低NO_x燃烧器技术、低氧燃烧、空气分级、再燃烧等;燃烧后控制有选择性非催化

收稿日期:2006-04-30。 浙江大学学报(工学版)网址:www.journals.zju.edu.cn/eng

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50476059);国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB200303);国家杰出青年科学基金资助项目(50525620)。

作者简介:王智化(1977-),男,河南濮阳人,师贤博士后,从事燃煤污染控制方面的研究。E-mail:wangzh@zju.edu.cn

化(selective non catalytic reaction, SNCR)和选择性催化(selective catalytic reaction, SCR)技术。燃烧控制与SNCR技术是低成本高效率的低NO_x控制技术,但脱硫效率一般仅能达到50%~65%^[2-4]。对于今后日益严格的排放要求,势必寻找更高效的脱除技术。SCR是目前商业技术中最有效的低NO_x控制技术,可以达到80%以上的脱硝效率,但其初期投资在490~1250元/kW,非常昂贵,NO_x的运行费用大约为2100~2800元/t^[5]。若在湿法脱硫的基础上再引进SCR技术,势必增加巨额的投资与运行费用,因此研究一体化的多种污染物综合脱除技术就显得尤为重要。锅炉烟气中95%以上的NO_x为NO,NO不溶于水,而高价态的NO₂、NO₃、N₂O₅与水反应生成HNO₃,其溶解能力大大提高,从而通过改变NO_x形态来实现脱硫脱硝一体化在理论上可行的,也是实现同时脱硫脱硝的关键所在。美国Argonne国家实验室利用氯酸和氯酸钠将NO转换为NO₂形态,Hg⁰转化为可溶性的Hg²⁺,然后通过碱液进行吸收,可以同时脱除NO、SO₂、Hg⁰^[6]。但氯酸与氯酸盐腐蚀性强,不可降解,容易造成废液二次污染。POWERSPAN公司开发的ECO(electro-catalytic oxidation)技术^[7],通过等离子体放电,高能脉冲电产生OH·、O₂·、O₃·等自由基有效氧化单质汞、NO,结合碱液吸收和湿式除尘同时对SO₂、NO_x、Hg、PM、HCl进行有效控制。电子束技术利用高能电子在烟道内将NO、SO₂进行电离、活化,尾部结合NH₃同时脱硫脱硝,但是由于对整条烟道进行放电,放电条件比较恶劣,电耗较高^[8]。臭氧作为一种强氧化剂,已大量应用于医药和水处理方面,进行高效杀菌除臭降解有机物。臭氧发生器针对局部空气或氧气放电,放电均匀、电耗低、效率高,根据成都热电厂应用数据,据估算达到同样效果臭氧电耗仅为0.83~0.96W/m³,而电子束为6.3W/m³。Cannon与BOC公司对于臭氧氧化过程进行了部分研究,但反应机理、影响因素仍缺乏深入研究^[9-10]。因此,开展臭氧氧化同时脱除锅炉烟气多种污染物的研究是切实可行的,在NO被有效氧化之后可以以SO₂在湿法洗涤装置中同时脱除,本文的研究则主要针对该过程中臭氧与NO之间的氧化反应机理而展开。

1 试验装置简介

本试验装置的核心是多层栓流石英管反应器,是在借鉴Kasuya^[11]、Rota^[12]等人机理试验装置

基础上自行设计制造的,结构如图1所示。普通石英玻璃管反应器在实际应用中,由于采用电炉加热,往往存在梯形温度曲线,造成反应气体在未达到目标温度之前已发生反应,加之反应气体的预热问题,往往造成机理研究的误差。反应器则可以克服上述问题,本反应器由3段组成,分别为预热线段、反应段、冷却段。预热线段分为两个通道,O₃作为反应气体1从入口1进入,流量较大的NO和N₂作为反应气体2从入口2送入,在进入反应段5之前,两股反应气体不接触,分别在不同的通道内进行预热。中心反应段内径5mm,长100mm,属典型栓流反应器,其位置刚好在电炉加热中心等温段,在反应段入口处,由于两根预热线路叠加,流通面积减小,两股反应气体在入口处高速混合后进入反应段,尽可能避免混合、预热等因素于反应过程的影响。冷却段采用空气进行冷却。反应段停留时间为33.3/T,其中T为反应热力学温度。O₃的产生采用青岛国林臭氧发生器,空气经O₃检测用INUSA公司的IN₂000型臭氧分析仪,量程0~10000×10⁻⁶,精度1×10⁻⁶,NO_x采用罗斯蒙特烟气分析仪进行测量,精度1×10⁻⁶,采样时间5s。



图1 反应器示意图

1-反应气体入口1;2-反应气体入口2;3-气体出口;4-冷却空气入口;5-中心反应段;6-预热线段

Fig.1 Schematic diagram of reactor

2 结果与讨论

2.1 臭氧与NO反应机理

目前O₃与NO之间的详细反应机理仍缺乏深入研究,尤其是在锅炉烟气成分下二者之间的反应过程更是未见有相关报道。本文构建的反应机理采用O₃、O₂、H、O、OH、H₂O、H₂O₂、HO₂、N₂、H₂、N、NO、NO₂、NO₃、N₂O、HNO₂、HNO、HNO₃、

表1 O₃与NO_x之间的65步详细化学反应机理^[11]

Tab.1 65 steps detail reaction mechanism between O₃ and NO_x

序号	基元反应	A	b	E ⁰
1	O ₃ +H=O ₂ +OH	1.84×10 ¹³	0.8	750
2	O ₃ +H=O+HO ₂	4.52×10 ¹³	0	0
3	O ₃ +OH=O ₂ +HO ₂	1.15×10 ¹²	0	1990
4	O ₃ +H ₂ O=O ₂ +H ₂ O ₂	6.62×10 ¹²	0	0
5	O ₃ +HO ₂ =2O ₂ +OH	1.19×10 ¹⁴	4.6	1380
6	O ₃ +N=O ₂ +NO	3.61×10 ¹²	0	0
7	O ₃ +NO=O ₂ +O ₂	8.43×10 ¹¹	0	2600
8	O ₃ +NO ₂ =O ₂ +NO ₃	8.43×10 ¹²	0	4870
9	O ₃ +O=O ₂ +O ₂	4.86×10 ¹³	-1	0
10	O ₃ +O=2O ₂	4.82×10 ¹²	0	4090
11	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	3.61×10 ¹⁷	-0.7	0
12	H+H+M=H ₂ +M	1.00×10 ¹⁸	-1	0
13	H+H+H ₂ =H ₂ +H ₂	9.20×10 ¹⁸	-0.6	0
14	H+H+H ₂ O=H ₂ +H ₂ O	6.00×10 ¹⁸	-1.3	0
15	H+OH+M=H ₂ O+M	1.80×10 ¹⁷	-2	0
16	H+O+M=OH+M	6.20×10 ¹⁸	-0.6	0
17	O+O=NO ₂ +O	1.89×10 ¹³	0	-1788
18	H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M	1.30×10 ¹⁷	0	45500
19	H ₂ O ₂ +O=2OH	1.70×10 ¹³	0	47780
20	OH+H ₂ =H ₂ O+H	1.17×10 ¹³	1.3	3626
21	O+OH=O ₂ +H	3.61×10 ¹⁴	-0.5	0
22	O+H ₂ =HO ₂ +H	5.06×10 ¹⁴	2.7	6290
23	O+HO ₂ =O ₂ +OH	1.40×10 ¹³	0	1073
24	2OH=H ₂ O+H ₂	6.00×10 ¹⁴	1.3	0
25	H+HO ₂ =O ₂ +H	1.25×10 ¹²	0	0
26	H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	1.60×10 ¹²	0	3800
27	N+O ₂ =NO+O	6.40×10 ¹⁹	1	6280
28	N+OH=NO+H	3.80×10 ¹³	0	0
29	N+M=N+O+M	9.64×10 ¹⁴	0	820910
30	N+HO ₂ =NO+OH	1.00×10 ¹³	0	8390
31	NO+N=N ₂ +O	3.27×10 ¹²	-0.3	0
32	NO+O=C+NO ₂ (+M)	1.30×10 ¹⁵	-0.8	0
33	NO+OH=HNO ₂	5.45×10 ¹⁷	0	0

注:1)反应速率常数采用阿累尼乌斯公式 $k=A\exp(-E/(RT))$ 表示;2) $E/(RT)$ 表示 $E/(J\cdot mol^{-1})$ 。

计算采用CHEMKN(a software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics)软件包中的SENKIN(a program for predicting homogeneous gas-phase chemical kinetics in a closed system with sensitivity analysis)模块进行动力学模拟和敏感度分析。由于支链反应在不同反应条件下,反应速率存在差异,即不同的基元反应在不同反应条件下反应参数不同,为了更准确地选择基元反应以及动力学权重,对反应过程进行精确模拟,需要明确各基元反应的重要程度。这里应用SENKIN模块提供的敏感度分析,对上述基元反应进行分析,确定对于O₃氧化NO反应的关键步骤。这里取气体成分为φ(O₂)=6.39%,φ(NO)=204×

10⁻⁶,φ(H₂O)=5%,φ(O₃)=204×10⁻⁶,平衡气为N₂,温度取150℃,结果如图2~5所示。敏感度分析可以提供各种参数对于模型输出的定量分析,通过分析不同物种的无量纲敏感度系数,可以确定各个基元反应在该物种的产生、消耗过程中所起到的不同作用。图2为O₃的敏感度系数随时间的变化,可以看到在该反应体系中,0.2s以内O₃+NO=NO₂+O₂的反应对于O₃的消耗起重要作用,在这段时间内O₃的自身分解以及与其他物种的反应程度远远低于与该基元反应。图3.4中NO和NO₂的敏感度系数曲线几乎完全对称,说明O₃对于NO的直接氧化是生成NO₂的重要途径。图5中NO₂同样是NO₂与O₃的氧化产物,当O₃不过量情况

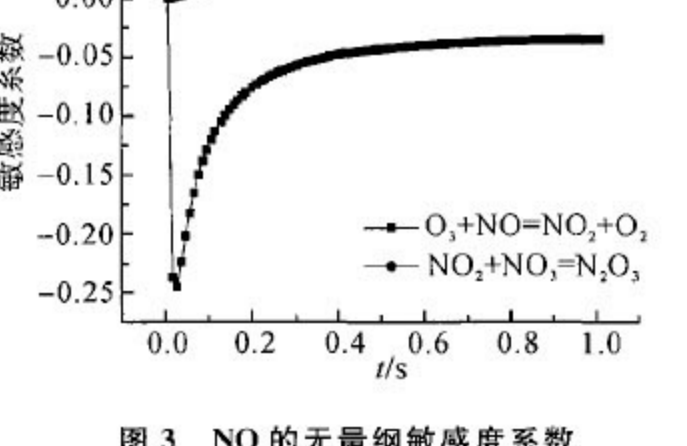


图2 O₃的无量纲敏感度系数

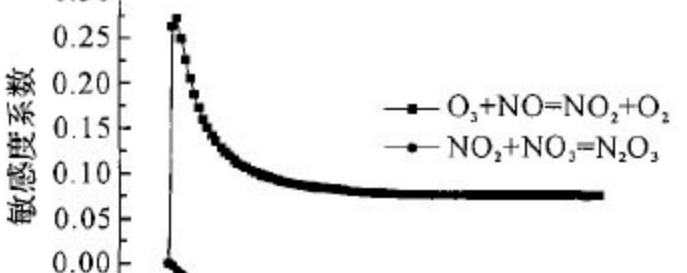


图3 NO的无量纲敏感度系数

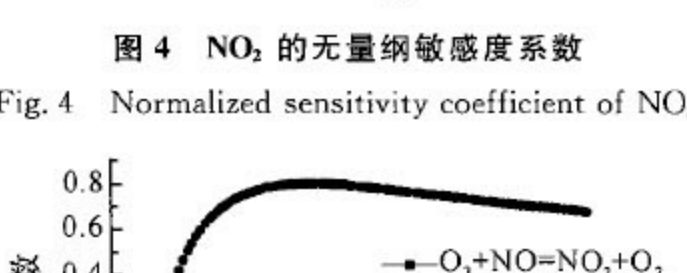


图4 NO₂的无量纲敏感度系数

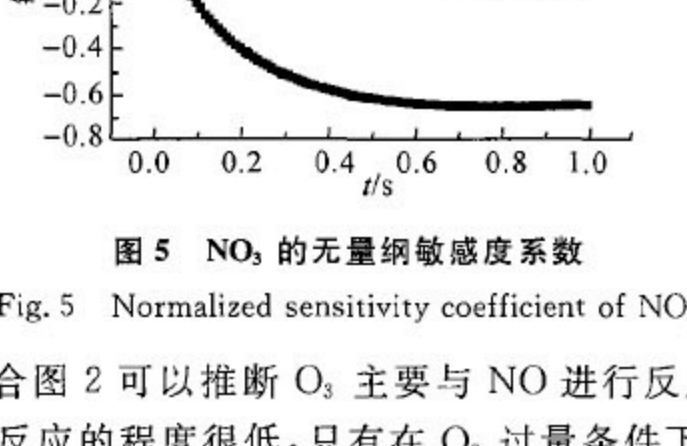


图5 NO₃的无量纲敏感度系数

下结合图2可以推断O₃主要与NO进行反应,与NO₂反应的程度很低,只有在O₃过量条件下才会有大量NO₃、N₂O₅产生。结合以上分析,绘制NO

氧化路径图如图6所示,图中箭头粗细程度定性说明支链反应程度的强弱。NO₂和N₂O₅是NO氧化反应的高级状态,需要逐级氧化,并且只有在O₃过量情况下才会出现,另外可以看到NO与HO₂反应可以经由HNO生成N₂O。因此,确定O₃与NO之间的关键基元反应如下:

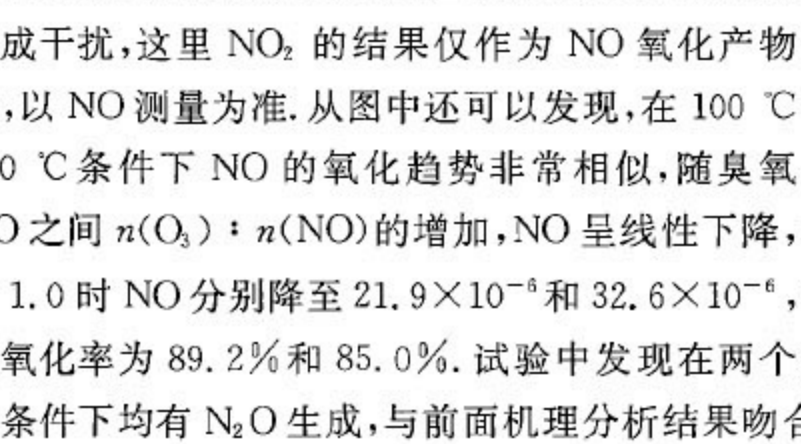
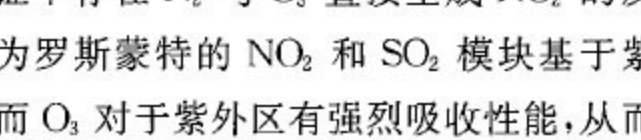
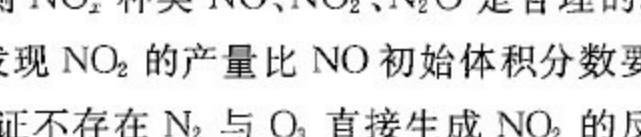
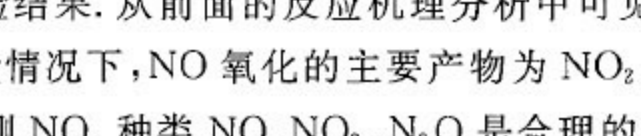
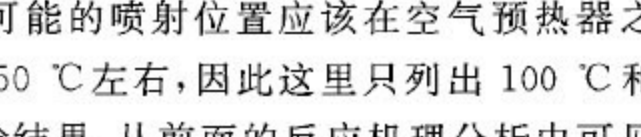
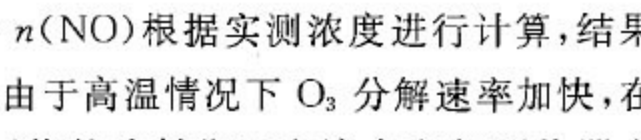


图6 NO的氧化反应路径

2.2 试验结果

试验中臭氧采用空气源,φ(O₃)=(3.60±100)×10⁻⁶,φ(NO)=(215±10)×10⁻⁶,臭氧与NO之间的n(O₃):n(NO)根据实测浓度进行计算,结果如图7所示,由于高温情况下O₃分解速率加快,在实际锅炉中可能的喷射位置应该在空气预热器之后,温度在150℃左右,因此这里只列出100℃和200℃的试验结果。从前面的反应机理分析中可见在O₃不过量情况下,NO氧化的主要产物为NO₂,因此主要检测NO₂种类NO、NO₂、N₂O是合理的。从图中可以发现NO₂的产量比NO初始体积分数要高,经试验验证不存在N₂与O₃直接生成NO₃的反应,主要是因为罗斯蒙特NO₂和SO₂模块基于紫外吸收原理,而O₃对于紫外区有强烈吸收性,从而造成干扰,这里NO₂的结果仅作为氧化性产物参考,以NO测量为准。从图中还可以发现,在100℃和200℃条件下NO的氧化趋势非常相似,随臭氧与NO之间n(O₃):n(NO)的增加,NO呈线性下降,当为1.0时NO分别降至21.9×10⁻⁶和32.6×10⁻⁶,对应氧化率为89.2%和85.0%。试验中发现在两个温度条件下均有N₂O生成,与前面机理分析结果吻合,N₂O体积分数均小于4×10⁻⁶。从NO的模拟结果来看,两个温度条件下均与试验结果取得了非常好的吻合,验证了所构建反应机理的正确性。

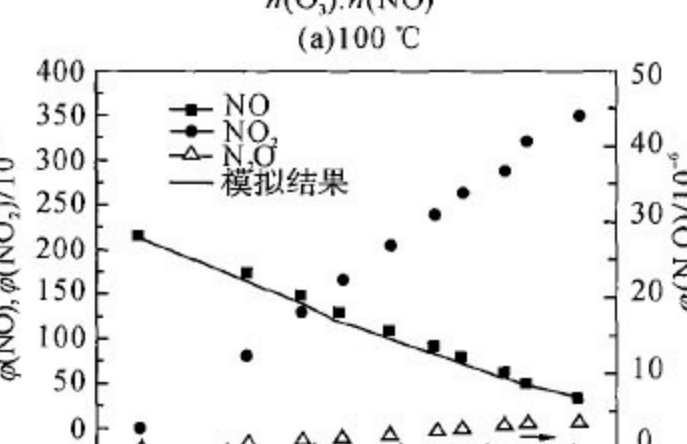


图7 O₃氧化NO试验结果及与模拟结果的对比

3 结论

通过O₃喷射有效氧化NO可以实现NO₂与SO₂在湿法洗涤装置中的同时脱除,本文重点对NO的氧化过程进行了分析与研究,通过建立O₃氧化NO的反应机理及敏感度分析,并与试验结果进行对比,得到如下结论:

(1) O₃对NO按照逐级氧化过程进行,在O₃不过量情况下,NO的氧化产物主要是NO₂;

(2) 从机理分析与试验中发现有N₂O的生成,但其生成量很小,均小于4×10⁻⁶;

(3) 由试验可知在100~200℃内O₃对于NO的氧化反应随温度变化不敏感,分别达到了89.2%和85.0%的氧化效率;

(4) 本文构建的65步反应机理可以较好地模拟NO的臭氧氧化过程。

参考文献(References):

[1] 雷仲存. 工业脱硝技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[2] 周昊, 邱坤卿, 王智化, 等. 煤种及煤粉细度对炉内再燃过程脱硝和燃燃特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 146~150.

ZHOU Hao, QIU Kun-qin, WANG Zhi-hua, et al. Study of coal rank and fineness on NO_x reduction with

coal reburning technology[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(2): 146~150.

[3] 苏胜, 向军, 胡松, 等. 气体再燃降低NO_x排放的实验研究[J]. 动力工程, 2004, 24(6): 884~888.

SHU Sheng, XIANG Jun, HU Song, et al. Experimental research on denitration by use of gas reburn technology[J]. Chinese Journal of Power Engineering, 2004, 24(6): 884~888.

[4] 王智化, 周俊虎, 周昊, 等. 炉内高温喷射氨水脱硝NO_x机理及其影响因素的研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2004, 38(4): 495~500.

WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu, ZHOU Hao. Experimental and modeling study on the mechanism and sensitive parameters of the thermal DeNO_x process[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2004, 38(4): 495~500.

[5] BRUCE W L, THOMAS J F, JAMES M, et al. A Review of DOE/NETL's advanced NO_x control technology R&D program for coal-fired power plants[R]. [S. l.]: [s. n.], 2005.

[6] LIVENGOOD C D, MENDELSSOHN M H. Process for combined control of mercury and sulfur oxide [C]// EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium. Atlanta: [s. n.], 1999: 19~30.

[7] MCLARNON C R, STEEN D. Combined SO₂, NO_x, PM, and Hg removal from coal fired boilers [C]// Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium. Washington DC: [s. n.], 2003.

[8] 邵德荣, 韩宾兵. 电子束烟气脱硫技术工业示范工程进展[J]. 环境工程进展, 1999, 7(2): 125~135.

SHAO De-rong, HAN Bin-bin. Advanced on industrial demonstration for electron beam desulfurization technology of flue gases[J]. Advances in Environmental Science, 1999, 7(2): 125~135.

[9] JARVIS J B, DAY A T, SUCHAK N J. LoTOTM Process flexibility and multi-pollutant control capability [C]// Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium. Washington DC: [s. n.], 2003.

[10] FU Y, DIWEKAR U M. Cost effective environmental control technology for utilities [J]. Advances in Environmental Research, 2003, 8: 173~196.

[11] KASUYA F, GLARBORG P, JOHNSON J E, et al. The thermal DeNO_x process: influence of partial pressures and temperature [J]. Chemical Engineering Science, 1995, 50: 1455~1466.

[12] ROTA R, ANTOS D, ZANEOLO E F, et al. Analysis of the thermal DeNO_x process at high partial pressure of reactants [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 1041~1051.

Key words: ozonization; advanced oxidation technology; degradation; dyeing wastewater