

15.3 脱硝

15.3.1 臭氧脱硝法

臭氧脱硝法的基础是臭氧将以燃烧炉及汽车尾气中的氮氧化物 (NO_x) 为主要成分的一氧化氮 (NO), 氧化成二氧化氮 (NO_2) 或五氧化二氮 (N_2O_5)。与 NO_2 相比, NO 的水溶解性及被活性炭或沸石等吸附剂的吸附性很低, 因此, 很难通过清洗或吸附将其去除 (参见表 15-7)。

臭氧脱硝法的概念图如图 15-10 所示。

表 15-7 NO 与 NO_2 对水的亨利常数^{注1}

	$K^0H(\text{mol/kg} \cdot \text{bar})(25^\circ\text{C})$	$D(\ln K_0) d(1/T) (\text{k})$
NO	0.0019	1400
NO_2	0.12	2500

注 1: 亨利常数, 气体的溶解度与其分压成正比, 此时的溶解气体所固有的比例常数。

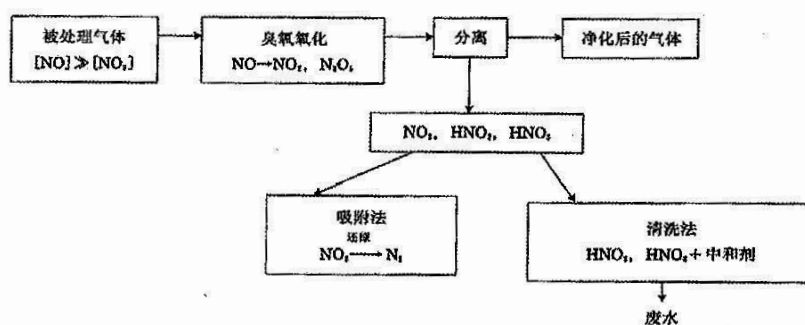
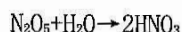
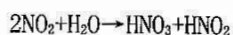


图 15-10 臭氧脱硝法的概念

将通过臭氧氧化生成的 NO_2 从被处理气体中分离去除, 可用以下两种方法。

- ①用水、碱性水溶液或还原剂水溶液清洗 (清洗法);
- ②用活性炭或沸石等进行疏水性吸附 (吸附法)

NO_2 溶解于水就会变成硝酸或亚硝酸, NO_2 会被疏水性吸附剂物理吸附。 N_2O_5 易溶解于水而成硝酸。



清洗法中的清洗液因含有亚硝酸或硝酸, 废弃前, 需将其中和或对其进行还原处理。通过吸附法被吸附的 NO_2 在加温等时刻会脱附, 通常可用氨接触还原等方法脱硝。图 15-11 是

这些方式的大致流程。

综上所述，臭氧脱硝的方法有两种，以下仅对清洗法予以叙述。

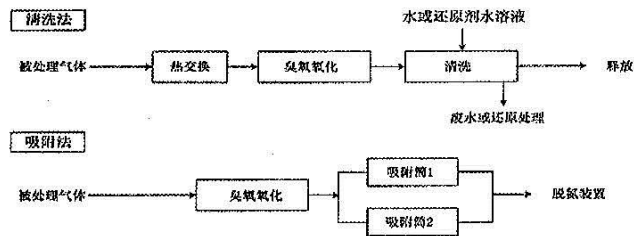


图 15-11 臭氧脱硝方式的大致流程

15.3.2 臭氧与 NO_x 的反应及其特性

NO 与臭氧反应成为 NO₂，并依次发生几个反应后，最终被氧化成 N₂O₅。事先掌握 NO 以何种速度和效率氧化成 NO₂，氧化生成物的组成与反应条件间何种关系是非常重要的。

臭氧与 NO 反应及后续的主要反应如表 15-8 所示，与臭氧脱氮直接相关的是 No. 1 至 No. 7。NO 与臭氧反应生成 NO₂，NO₂ 与臭氧反应又生成 NO₃，以及 NO₂ 与 NO₃ 反应生成 N₂O₅ 是臭氧氧化的构架。No. 8，No. 9 是温度在 150℃ 以上时，与急剧发生臭氧自行分解有关的反应。当与 NO 共存时，NO 就会与臭氧自行分解生成的氧原子发生 No. 1 和 No. 11 的连锁反应，NO 如同催化剂将臭氧无限分解。

表 15-8 NO_x 与臭氧的反应和反应速度

No.	反应	速度常数 (cm ³ /particles/sec)
1	NO+O ₃ →NO ₂ +O ₂	5.1 (±1.58) × 10 ⁻¹² exp (-1692±101) /T
2	NO ₂ +O ₃ →NO ₃ +O ₂	1.4 × 10 ⁻¹³ exp (-2509/T)
3	NO+NO ₃ →2NO ₂	1.79 × 10 ⁻¹¹ exp (112/T)
4	NO ₂ +NO ₃ +M→N ₂ O ₅ +M	2.81 × 10 ⁻³⁰ exp (T/298) ^{-3.60} M=N ₂
5	NO ₂ +NO ₃ →NO+NO ₂ +O ₂	5.4 × 10 ⁻¹⁴ exp (-1510/T)
6	N ₂ O ₅ →NO ₂ +NO ₃	1.0 × 10 ⁻³ exp (T/298) ^{-3.60} exp (-11145/RT) M=N ₂
7	H ₂ O+N ₂ O ₅ →2HNO ₃	9.61
8	O ₃ +M→O+O ₂ +M	9.61 × 10 ⁻¹⁶ exp (-11754/T) M=N ₂ 2.66 × 10 ⁻⁸ exp (-12362/T) M=O ₂ 2.09 × 10 ⁻⁸ exp (-12767/T) M=O ₃
9	O+O ₃ +M→O ₂ +M	4.83 × 10 ⁻³⁵ exp (741/T) M=N ₂ 6.26 × 10 ⁻³⁵ exp (677/T) M=O ₂
10	O ₃ +O→2O ₂	8.09 × 10 ⁻¹² exp (-2087/T)
11	NO ₂ +O→NO+O ₂	5.26 × 10 ⁻¹² exp (212/T)

(集自 NIST Chemical Kinetics Database)

(一) NO 与臭氧的氧化速度

在无水条件下，NO 与臭氧混合时的 NO 减少，用表 15-8 反应 (No. 1~No. 6) 与速度常

数计算, 其结果如图 15-12 所示。计算条件为, 1 大气压, 初期 NO 浓度 10ppm, 初期臭氧浓度 10ppm 与 15ppm, 温度 25℃ 与 70℃。25℃ 的臭氧和 NO 初期浓度为 10ppm 时的半衰期约为 0.25 秒, NO 迅速氧化。在 2 秒左右时, 尚有 5%~10% 左右的残存。但随臭氧浓度与温度的上升, 氧化加快, NO 残存率会趋于零。

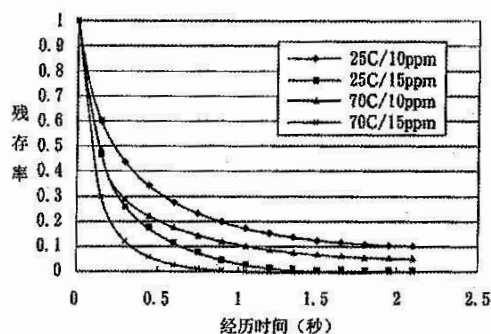


图 15-12 NO 浓度的残存率对温度及初期臭氧浓度的依存性

(二) NO 减少、NO₂ 生成量与臭氧消耗量之比

NO 在臭氧氧化下会生成各种 NO_x, 上述条件经 2.1 秒反应后, NO 的减少浓度与臭氧减少浓度 ($\Delta[\text{NO}]/\Delta[\text{O}_3]$) 之比和 NO₂ 的生成浓度与臭氧减少浓度 ($\Delta[\text{NO}_2]/\Delta[\text{O}_3]$) 之比的计算结果如图 15-13 所示:

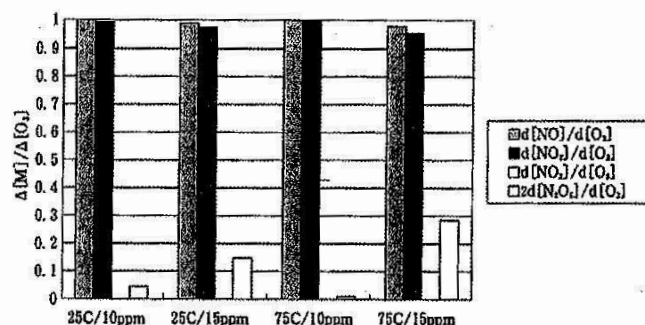


图 15-13 NO 减少浓度、NO₂ 生成量与臭氧消耗量之比 (2.1 秒后)

($\Delta[\text{NO}_2]/\Delta[\text{O}_3]$ 比及 $\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]/\Delta[\text{O}_3]$ 比各为 10 倍)

当初期臭氧浓度以及 NO 浓度相等时, ($\Delta[\text{NO}]/\Delta[\text{O}_3]$) 的比值与温度无关近于 1。如初期臭氧浓度较大, 其比值就会比浓度相等时小, 温度越高, 其比值越小。

在初期臭氧浓度为 10ppm 时, ($\Delta[\text{NO}_2]/\Delta[\text{O}_3]$) 的比值与温度无关近于 1, 虽 NO₂ 未被氧化, 但初期臭氧浓度增加至 15ppm, 其比值就会变小, 且温度升高其比值也会变小。(Δ

$[\text{NO}_2]/\Delta[\text{O}_3]$ 的比值变小的原因为生成了 N_2O_5 ，因此 NO_3 的生成量很小。

(三) 清洗液与废液处理

当反应结束时， NO 的臭氧氧化主生成物为 NO_2 或 N_2O_5 ，根据生成物的不同，清洗液与废液处理方法也不相同。

(1) 去除 NO_2 时

NO_2 一溶于水就会生成在化学计量上相等的 NO_2^- 与 NO_3^- ，经实验确认，亚硫酸钠水溶液能溶解 NO_2^- ($\Delta[\text{NO}_2^-]/[\text{NO}_2]$ 等于 1 ± 0.17)²⁸⁾。

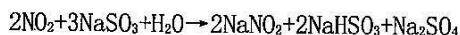


图 15-14 是在以磁性拉西环为填充材料的填充塔中，用亚硫酸钠水溶液清洗焚烧炉排出气体时的 NO_x 去除率与亚硫酸钠浓度的关系²⁸⁾。 NO_x 去除率随亚硫酸钠浓度的升高而上升，但达一定程度后，其去除率就趋饱和。

亚硫酸钠水溶液因空气氧化而消耗。但如氢氧化钠与硫代硫酸钠共存时，便能抑制因空气氧化亚硫酸钠的消耗²⁹⁾。图 15-15 所示是用烧杯取图中所示之组成的水溶液 300ml，置于室内时亚硫酸钠浓度的变化。由此可知，因氢氧化钠与硫代硫酸钠共存，亚硫酸钠消耗大幅受到抑制。

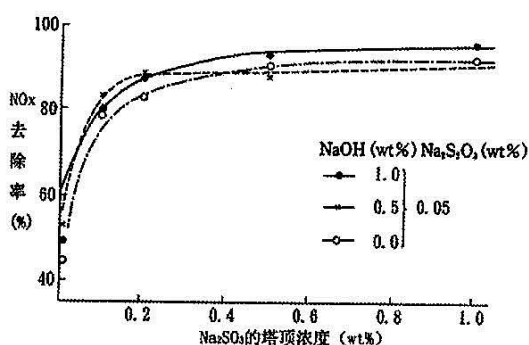


图 15-14 亚硫酸钠浓度 (塔顶) 与 NO_x 的去除率

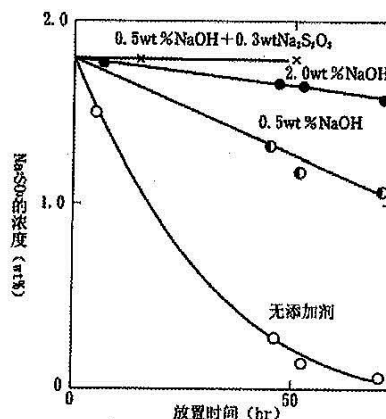
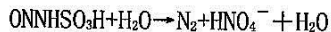
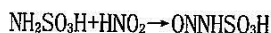


图 15-15 亚硫酸钠水溶液的空气氧化

当处于酸性范围 ($\text{pH} \sim 3$) 时，上述清洗废液中的亚硝酸离子可由氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 还原成氮 (N_2)²⁸⁾。



(2) 去除 N_2O_5 时

当应去除的 NO_x 为 N_2O_5 时，水洗即易将其作为硝酸除去。

15.3.3 实施例

曾探讨用臭氧脱硝法为日本较早期之火力发电厂燃烧炉的排出气体脱氮，其高效的脱硝性能得到确认。然而，当时臭氧成本高昂，以致未得实际应用。近年来，大型臭氧发生器的开发与电气效率的改善，使臭氧的制造成本降低了，故在美国得到了实际应用³⁰⁾。

图 15-16 是在前节结果基础上提出的臭氧脱硝系统。

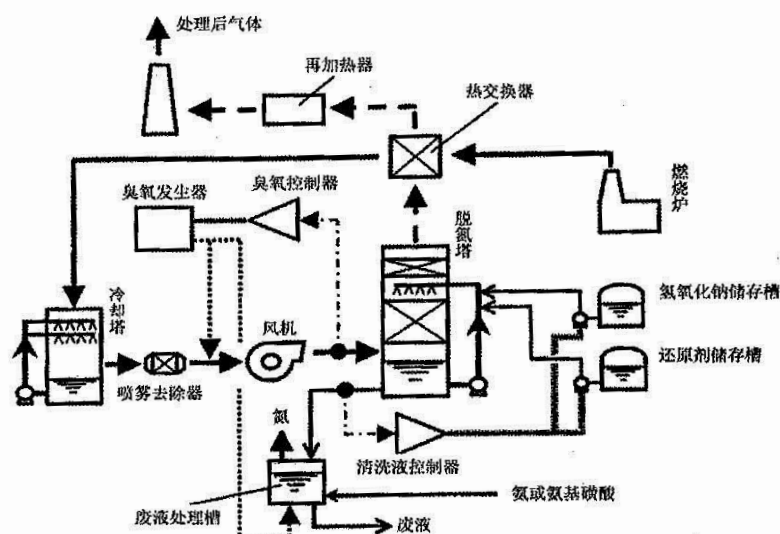


图 15-16 臭氧脱硝系统举例

图 15-17 所示的是美国钢铁厂与煤炭燃料蒸汽制造厂正引进及建设中的系统流程²⁸⁾。排出源的排出气体经热交换机被冷却至 $65\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，在臭氧反应槽加入臭氧后将 NO_x 转换成 N_2O_5 ，之后以水清洗液在湿式洗涤器清洗。其脱硝率高达 90% 以上。

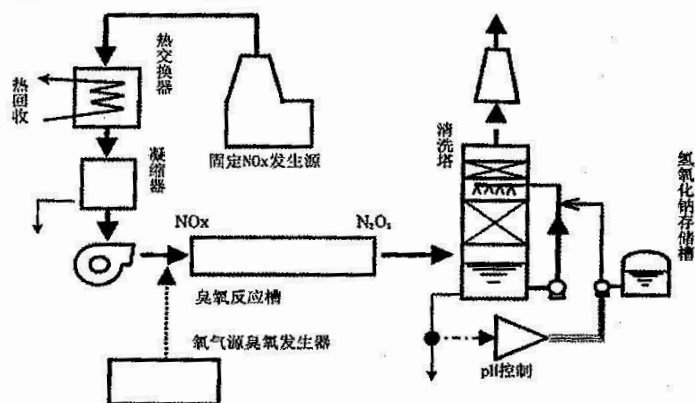


图 15-17 臭氧脱硝系统实施例³⁰⁾

本文摘自《臭氧技术手册》 【修订版】原著〔日〕臭氧协会 津野 洋
翻译 方荣楠
主审 李汉忠 王占生