

NaClO氧化法脱硝及与NaOH同时脱硫脱硝技术研究

文_张杰 邓云波 北京中天业科技有限公司

摘要：本文以 NaClO 为研究对象，分别研究了入口 NO 浓度、pH 值、液气比等因素对 NaClO 氧化法脱硝的影响；通过控制单一变量，分别测定 NaClO 对 NO 的氧化效果及去除率。同时以 NaOH 溶液作为脱硫吸收剂，研究 NaClO/NaOH 同时脱硫脱硝的效果，可为在同一套系统内实现对烟气中 SO₂、NO_x 同时进行脱除的工程应用提供参考。

关键词：NaClO；氧化法脱硝；NaClO/NaOH 同时脱硫脱硝

Study on NaClO Oxidative Denitration and Simultaneous Desulfurization and Denitration with NaOH

Zhang Jie Deng Yun-bo

[Abstract] This article takes NaClO as the research object, the effects of inlet NO concentration, pH value, liquid-to-gas ratio and other factors on NaClO oxidation denitration were studied respectively. By controlling a single variable, measure the oxidation effect and removal rate of NO by NaClO. At the same time, using NaOH as a desulfurization absorbent, to study the effect of simultaneous desulfurization and denitrification by NaClO/NaOH, and to provide a reference for the engineering application of simultaneous removal of SO₂ and NO_x in flue gas in the same system.

[Key words] NaClO; oxidative denitration; simultaneous desulfurization and denitration with NaOH

当前，工业烟气的脱硝、脱硫治理一般分开进行，脱硝工艺以 SNCR（选择性非催化还原）和 SCR（选择性催化还原）为主，这两种工艺需要特定的反应温度窗口。脱硫工艺以用碱性物质作为吸收剂的湿法为主，对 SO₂ 的脱除效率较高，但对 NO_x 的脱除效率很低。随着排放标准逐渐提高，工业窑炉、焦炉及一些小型供热锅炉也开始对烟气排放进行提标治理，但这类污染源排放的烟气温度一般较低，很难找到适合 SNCR 和 SCR 工艺的温度窗口，如采用升温、换热等方式改造出相应温度窗口则投资和运行费用较高。湿式氧化法脱硝是一种结构简单，操作温度低的处理工艺，对于一些特殊行业的烟气治理有其适用性，有着广阔应用前景。

1 试验目的

研究 NaClO 溶液对 NO 的氧化效果及去除率：通过控制单一变量，分别研究入口 NO 浓度、pH 值等因素对使用 NaClO 脱硝的影响，分别测定 NO 去除率。

研究 NaClO 氧化法的较佳液气比区间。

进行 NaClO/NaOH 同时脱硫脱硝试验，使用 NaClO 溶液作为氧化剂，NaOH 溶液作为脱硫剂，试验在同一套装置内实现对烟气中 SO₂、NO 的同时进行脱除的效果，探索脱硫脱硝一体化的影响因素。在维持装置入口烟气量不变的情况下，分别调节烟气入口 SO₂ 和 NO 的浓度、氧化剂及钠碱溶液的循环量，研究液气比对脱硫脱硝效率的影响。

2 试验装置

试验装置采用有机玻璃材质，为圆筒塔式结构，喷淋塔直径 300mm，高 1200mm，进气口位于装置下部，模拟烟气从装置下部进气口进入，逆流向上与喷淋层喷出的喷淋液接触反应，喷淋层采用两层结构，喷淋管为 316L 材质不锈钢管，喷淋管的末端装有 316L 螺旋锥喷嘴，出气口位于装置顶部，在进、出气口分别设有检测孔，用于检测进、出口污染物浓度。共制作三个相同尺寸的喷淋塔，可以单个运行，也可以三个串联使用。

3 实验数据及分析

控制 NO 浓度为 200mg/m³，温度为 25℃，模拟烟气的流量为 500m³/h，循环泵流量 4m³/h，计算液气比为 8L/m³。

调整 NaClO 溶液的质量浓度（调整范围 1 ~ 10g/L，梯度区间为 1g/L），测定出口 NO 的脱除效率。

由图 1 可知，NO 的去除率随 NaClO 溶液质量浓度的增加呈现明显的上升趋势。当 NaClO 溶液质量浓度增至 6g/L 时，去除率达到 65%；但当 NaClO 溶液质量浓度超过 6g/L 时，NO 去除率增长缓慢。根据浙江大学肖玲等的研究结论，增加溶液中有效氯（HClO）的浓度，更易将 NO 氧化为其它溶解度更高的氮氧化物，从而减小了液相的传质分阻力，达到提高脱硝效率的目的。但当 NaClO 超过一定浓度时，NO 去除率增长缓慢，原因是 NO 的溶解度极低，此时浓度控制因素所起作用逐渐降低，NO 液相传质成为了反应发生的主要阻力，故继续提高 NaClO 的质量浓度对 NO 去除率的提升作用并不明显。

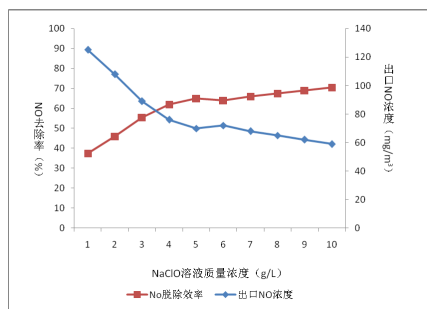


图1 NaClO 的质量浓度对 NO 去除率的影响

保持其他条件不变,控制 NO 浓度为 $200\text{mg}/\text{m}^3$, 温度为 25°C , 模拟烟气流量为 $500\text{m}^3/\text{h}$, 循环泵流量为 $4\text{m}^3/\text{h}$, 计算液气比为 $8\text{L}/\text{m}^3$ 。根据试验结果,选择 NaClO 质量浓度为 $6\text{g}/\text{L}$, 用稀硫酸调节 NaClO 溶液的 pH (调整范围 $4\sim 7$, 梯度区间为 0.5), 测定 NO 的去除率。试验最佳出 pH 条件。

随着溶液 pH 值的升高,NO 的去除率总体呈下降趋势。这与 NaClO 溶液的氧化性受溶液酸碱性环境影响的理论是相符合的, pH 值越低, NaClO 溶液的氧化性越强, NO 的去除效果越好。

控制 NaClO 溶液质量浓度为 $6\text{g}/\text{L}$, 调节 pH 在 5 左右, 模拟烟气流量为 $500\text{m}^3/\text{h}$, 循环泵流量 $2\text{m}^3/\text{h}$, 计算液气比为 $4\text{L}/\text{m}^3$, 调节进口 NO 的浓度, 测定各浓度下 NO 的去除率。

调节装置进口 NO 的浓度范围为 $100\sim 600\text{mg}/\text{m}^3$, 梯度区间为 $50\text{mg}/\text{m}^3$, 测定各进口浓度下 NaClO 溶液对 NO 的去除率。

当进口 NO 浓度逐渐增大时, 脱硝效率逐渐增高, 这可能是因为在 NO 浓度在较低范围内时, 吸收过程由动力学控制, 提高 NO 浓度, 能一定程度上提高气液传质的推动力。但去除率增高不是很明显, 去除率增高, 出口 NO 浓度也随之增高。

保持其他条件不变, 控制 NO 浓度为 $200\text{mg}/\text{m}^3$, 温度为 25°C , 模拟烟气流量为 $500\text{m}^3/\text{h}$, NaClO 质量浓度为 $6\text{g}/\text{L}$, 调节 pH 在 5 左右, 调节循环泵的流量, 控制液气比, 选择出较为合适的液气比。

采用三个塔, 将三个塔都用于与烟气中 NO 反应, 从而使液气比可分别控制为 4、6 和 $8\text{L}/\text{m}^3$ 。

增加液气比会一定程度上提高 NO 的去除率, 增加液气比即增加循环液的持液量, 会增加参与反应的有效成分, NO 的去除率会相应提高。

将进口 NO 浓度控制在 $200\text{mg}/\text{m}^3$, SO_2 浓度控制在 $500\text{mg}/\text{m}^3$, 控制 NaClO 溶液质量浓度为 $6\text{g}/\text{L}$, 调节 pH 在 5 左右, 控制 NaOH 溶液浓度为 $5\text{g}/\text{L}$, 模拟烟气流量为 $500\text{m}^3/\text{h}$, 循环泵流量 $2\text{m}^3/\text{h}$, 液气比为 $4\text{L}/\text{m}^3$, 分别进行以下试验: ①采用两个塔, 第一个塔的循环槽加入 NaOH 溶液, 第二个塔的循环槽加入 NaClO 溶液, 先脱硫后脱硝, 在最末端排口分别测定 SO_2 和 NO 的去除率; ②采用两个塔, 第一个塔的循环槽加入 NaClO 溶液, 第二个塔的循环池加入 NaOH 溶液, 先脱硝后脱硫, 在最末端排口分别测定 SO_2 和 NO 的去除率; ③采用一个塔, 在同一个塔的循环槽中同时加入 NaClO 和

NaOH 溶液进行同时脱硫脱硝试验, 在最末端排口分别测定 SO_2 和 NO 的去除率; 各测了 3 组数据, 其结果分别如图 2 所示。

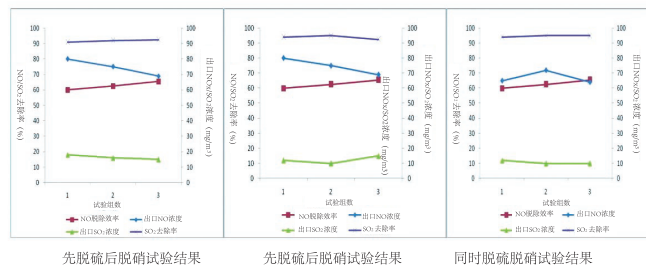


图2 同时脱硫脱硝试验结果

图 2 的结果表明: 先脱硝相对于先脱硫对 SO_2 的去除率有一定的提高 (从平均 91.8% 提高到平均 94.3%), 先脱硝时第一个塔中的 NaClO 循环液会将烟气中的 SO_2 氧化为 SO_3 从而促进 SO_2 的去除。先脱硝和先脱硫对 NO_x 的去除率基本无影响, 这是因为 NO 几乎不与碱液反应。

试验结果还表明: 采用 NaClO 和 NaOH 试验同时脱硫脱硝, NO 去除率和 SO_2 去除率均有一定程度提高, SO_2 去除率达到接近 95% , NO 去除率平均提高了接近 4% (平均值由先脱硫后脱硝的 62.6% 提高到同时脱硫脱硝的 66.5%)。

4 结论

在一定范围内, 提高 NaClO 的质量浓度、增加进口气体 NO 的浓度、增加液气比均可以一定程度上提高 NO 的去除率。建议工程应用中 NaClO 溶液浓度控制在 $6\text{g}/\text{L}$ 左右, 液气比控制在 $6\sim 8$ 之间。继续提高氧化液质量浓度和液气比, NO 去除效率略有提高, 但不经济。

pH 值是影响 NO 去除率的重要因素, pH 值较低的条件下有利于提高 NaClO 的氧化性, 从而提高 NO 去除率, 考虑到与脱硫的最佳 pH 值相一致, 工程中建议 pH 值控制在 $4\sim 6$ 之间为宜。

进行了先脱硫后脱硝、先脱硝后脱硫及同时脱硫脱硝的试验对比研究, 试验了三种情况下的脱硫脱硝效果, 结果表明: NaClO/NaOH 可作为协同药剂同时去除烟气中的 SO_2 和 NO 并可同时达到接近 70% 的 NO 去除率和接近 95% 的 SO_2 去除率。

根据实验结果, 本装置适用于中低浓度同时脱硫脱硝应用, 对高浓度的 NO 和 SO_2 烟气的处理效果尚待研究。

参考文献

- [1] 肖灵, 程斌, 莫建松, 等. 次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究 [J]. 环境科学学报, 2011, 31 (6): 1175-1180.
- [2] 顾永祥, 谭天恩. 氢氧化钠水溶液吸收氧化氮传质一反应过程 [J]. 高校化学工程学报, 1990, 4(2): 158-166.