

臭氧脱硝过程中硝酸盐气溶胶的生成机理及控制

黄元凯,朱燕群,邵嘉铭,唐海荣,何 勇,王智化

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘 要:在工程项目中,大多采用湿法喷淋对烟气进行洗涤以实现污染物高效脱除。但研究发现该过程会产生较多气溶胶,使尾部烟气无法达标排放。目前,相关研究集中在 SO_3 酸雾和硫酸盐气溶胶的生成机理及相应控制手段,鲜见部分臭氧脱硝技术应用中出现的硝酸盐气溶胶现象。因此,通过建立臭氧脱硝试验系统,利用 Gasmet 烟气分析仪测定烟气组分及浓度,采用气溶胶粒度分布采样器和离子色谱对生成的硝酸盐气溶胶浓度进行测量,以开展硝酸盐生成机理及控制研究。结果表明,硝酸盐气溶胶浓度与烟气中初始 NO 浓度呈正相关,烟气中 NO 浓度从 200×10^{-6} 升高至 400×10^{-6} 时,硝酸盐气溶胶的浓度从 7.06 mg/m^3 升高至 18.66 mg/m^3 ;在 O_3/NO 摩尔比为 1 的条件下,浆液中原有的 NH_4^+ 导致气溶胶浓度升高,虽然 NH_4^+ 浓度从 2 g/L 升高至 4 g/L 时,气溶胶浓度基本保持在约 8 mg/m^3 不变,但气溶胶平均粒径有所增大;浆液中无 NH_4^+ 时,气溶胶浓度随着 O_3/NO 摩尔比的升高而降低;但浆液中存在 2 g/L 的 NH_4^+ 时,随着 O_3/NO 摩尔比从 1.0 升高至 1.6,气溶胶浓度从 7.06 mg/m^3 升高至 161.94 mg/m^3 ,上升明显;浆液中还原型添加剂 X 的添加可明显抑制气溶胶的产生,气溶胶抑制效率可达到 47.7%,该方法可以作为一种臭氧脱硝过程中硝酸盐气溶胶生成的抑制技术。

关键词:臭氧脱硝;气溶胶; NH_4^+ ;还原型添加剂;生成机理

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)05-0077-07

Formation mechanism and control of nitrate aerosol during ozone de NO_x process

HUANG Yuankai, ZHU Yanqun, SHAO Jiaming, TANG Hairong, HE Yong, WANG Zhihua

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Most of flue gas is washed by wet spraying to achieve efficient removal of pollutants in engineering projects. However, it is found that there is a large amount of aerosol produced during this process, which makes the tail gas unable to meet emission standards. Up to now, the relevant researches focus on the formation mechanism and corresponding control methods of SO_3 acid mist and sulfate aerosol, and there is no report or research focuses on the phenomenon of nitrate aerosol in some applications of ozone de NO_x technology. Therefore, through the establishment of ozone de NO_x system, the Gasmet flue gas analyzer was used to measure the gas components and concentration, the aerosol particle size distribution sampler and ion chromatography were used to measure the concentration of the nitrate aerosol. An experimental study on the formation mechanism and control of nitrate aerosol was carried out. The results show that the nitrate aerosol concentration is positively correlated with the initial NO concentration, which increases from 7.06 mg/m^3 to 18.66 mg/m^3 as the NO concentration increases from 200×10^{-6} to 400×10^{-6} . When O_3/NO molar ratio is 1.0, the presence of NH_4^+ in the slurry causes the nitrate aerosol concentration to increase. When the NH_4^+ concentration increases from 2 g/L to 4 g/L , the nitrate aerosol concentration remains at 8 mg/m^3 , but the average particle size increases. Additionally, the aerosol concentration decreases with the increase of O_3/NO molar ratio without NH_4^+ addition. However, when 2 g/L NH_4^+ was added into the slurry, the aerosol concentration increases dramatically from 7.06 mg/m^3 to 161.94 mg/m^3 as the O_3/NO raises from 1.0 to 1.6. The addition of reducing additives X in the slurry significantly reduces the aerosol concentration with the maximum aerosol suppression efficiency of 47.7%. This method has a certain industrial application prospect as a nitrate aerosol suppression technology in the ozone de NO_x process.

收稿日期:2020-07-09;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.IF20070901

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605200)

作者简介:黄元凯(1995—),男,浙江台州人,硕士研究生,从事湿法喷淋中硝酸盐气溶胶生成及控制研究。E-mail: huangyk@zju.edu.cn。通讯作者:朱燕群,工程师,硕士,研究方向为大气污染物控制。E-mail: yqzhu@zju.edu.cn

引用格式:黄元凯,朱燕群,邵嘉铭,等.臭氧脱硝过程中硝酸盐气溶胶的生成机理及控制[J].洁净煤技术,2020,26(5):77-83.

HUANG Yuankai, ZHU Yanqun, SHAO Jiaming, et al. Formation mechanism and control of nitrate aerosol during ozone de NO_x process[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(5): 77-83.



移动阅读

Key words: ozone deNO_x; aerosol; NH₄⁺; reducing additive; formation mechanism

0 引言

目前我国煤炭仍以燃烧为主,煤中硫、氮、氯、汞等杂质元素燃烧后会产生污染大气环境的SO₂、NO_x、HCl、Hg、VOCs和烟(粉)尘等多种污染物,危害人类健康和生态环境。根据《中国环境统计年鉴2018》^[1]发现全国SO₂、NO_x和烟粉尘排放总量中,工业排放占比最大。因此,在工业领域进行有效的脱硫脱硝,控制污染物排放至关重要。目前,多种污染物协同脱除技术主要包括电子束法^[2]、吸附法^[3-4]、液相吸收法^[5-10]和臭氧多脱技术^[11-16]等。臭氧多脱技术由于能够在低烟温、高湿度、烟气成分复杂等恶劣工况下实现烟气超低排放治理而广受关注;仅用于NO_x控制时,又称为臭氧脱硝技术。

臭氧脱硝技术是利用O₃的强氧化性,将不溶于水的NO氧化为溶解性更好的NO₂和N₂O₅^[14],通过湿法脱硫设备对烟气进行洗涤从而实现NO_x与SO₂多种污染物同时脱除的技术。前期臭氧脱硝技术研究表明:当O₃/NO的摩尔比在1.0~1.2时基本已完全转化为NO₂^[14]。但采用脱硫塔中的传统浆液对NO₂进行吸收时,由于烟气在脱硫塔内停留时间较短,脱硝效率一般低于40%。为获得更高的脱硝效率,可进一步增大O₃/NO摩尔比,将NO₂氧化成溶解度更高的N₂O₅^[12],实现高价态NO_x的高效吸收。研究发现,O₃/NO摩尔比大于1.2时,NO₂会被逐渐氧化为N₂O₅^[17],O₃/NO的摩尔比达到2.0时脱硝效率可达到90%^[15]。近年来,臭氧脱硝技术已成功应用于各类烟气脱硝工程项目中^[13,18]。

在工程项目中,大多采用湿法脱硫塔对烟气进行洗涤以实现污染物高效脱除。研究发现湿法喷淋过程中会产生较多的细颗粒物,这些细颗粒物由于粒径小于10 μm而无法被除雾器高效脱除,且当浓度过高时会使湿式电除尘性能显著降低^[19],导致出口细颗粒物浓度明显升高。湿法喷淋过程中产生的细颗粒物主要为SO₃酸雾和硫酸盐气溶胶。SO₃主要来源于2方面^[20]:①煤中0.5%~1.5%的硫元素会转化为SO₃,其生成量与煤中硫含量、燃烧条件和烟气特性有关;②采用SCR技术脱硝时,在SCR催化剂作用下,部分SO₂会转化为SO₃,其生成量与催化剂种类、SCR运行参数有关,当燃烧中高硫煤时,SCR出口处烟气的SO₃浓度可达到140~180 mg/m³。SO₃具有较强的吸湿性,在烟气中可吸

收水分生成H₂SO₄蒸汽。进入喷淋塔内,由于较低的环境温度和低凝结蒸汽压(约10⁻⁶ Pa^[21]),H₂SO₄蒸汽易形成SO₃酸雾气溶胶。此外,SCR存在氨逃逸或使用氨法喷淋时,SO₂和SO₃易与NH₃生成相应亚硫酸盐和硫酸盐,亚硫酸盐在氧气的氧化下最终生成硫酸铵或硫酸氢铵气溶胶。高翔等^[22]针对SO₃酸雾的气溶胶问题进行研究,发现随着SO₃浓度升高,尾端气溶胶浓度增高,粒径变小,使湿式电除尘的电晕电流显著降低,电晕封闭程度严重,导致SO₃酸雾脱除效率显著降低。杨林军等^[23]针对湿式氨法脱硫的气溶胶问题进行了研究,发现采用质量分数5%的氨水进行湿法脱硫时,尾端气溶胶浓度较清水喷淋明显上升,提出了脱硫塔内气态NH₃与SO₂的气溶胶生成机理。

目前,针对SO₃酸雾和硫酸盐气溶胶的控制方法主要为水汽相变技术^[24-26]和多场调控技术^[22],其中,水汽相变技术是利用添加蒸汽或湿空气的方式建立过饱和度,利用水汽相变原理促进气溶胶核化长大并脱除,但该技术需要添加蒸汽,在已有设备上增添撞击流相变室、湿空气湿度调节器等,存在能耗较大、改造复杂等缺点,且该技术仍处于实验室阶段,尚未在工程上成功应用。多场调控技术是基于湿式电除尘技术,耦合温度场、湿度场和静电场对气溶胶颗粒进行脱除的技术,但存在湿式电除尘安装成本高,多场耦合脱除气溶胶工艺复杂等特点。

在臭氧脱硝技术的工程应用中发现,偶有硝酸盐(盐)气溶胶浓度较高的现象。已有研究^[27]表明硝酸盐气溶胶对可见光的散射系数较硫酸盐气溶胶更大,更容易形成雾霾。但现有的硝酸盐气溶胶相关研究主要为大气硝酸盐气溶胶的形成机理^[27-28]和时空分布特点^[29],其浓度通常低于20 μg/m³,且温度和相对湿度低,与臭氧脱硝过程中硝酸盐气溶胶的生成环境差异较大。且目前鲜见臭氧脱硝过程中硝酸盐气溶胶生成机理相关研究。

为更好地研究臭氧脱硝过程中硝酸盐气溶胶的生成机理,探寻简单有效的控制手段,本文针对典型臭氧脱硝过程,采用NaOH溶液作为吸收液,针对不同初始NO浓度、O₃/NO摩尔比、浆液中NH₄⁺浓度等因素,探究硝酸盐气溶胶的生成机理;同时采用还原型添加剂X,开展控制硝酸盐气溶胶生成的原理性试验。

1 试验系统及方法

试验系统装置如图1所示。该系统由模拟烟气

系统、湿法喷淋系统、烟气分析系统和气溶胶采样系统组成。

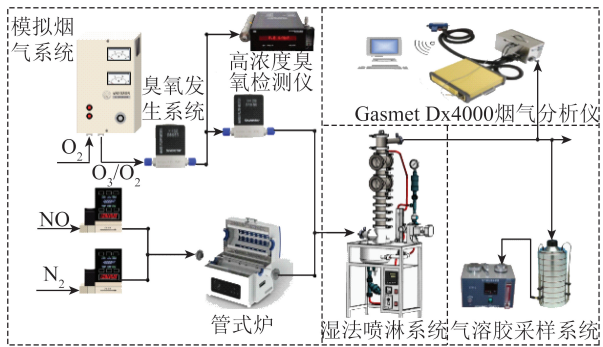


图 1 试验系统

Fig.1 Scheme of test system

模拟烟气系统:实际烟气中,NO 为主要的 NO_x 来源,因此使用 NO 代表实际烟气中 NO_x。NO 由纯度为 5.09% (N₂ 为平衡气) (杭州今工物资有限公司) 的钢瓶气提供。模拟烟气组分还包括 N₂ 和 O₂, 均由纯度为 99.99% (杭州今工物资有限公司) 的钢瓶气提供。N₂ 和 NO 均通过气体质量流量控制器 (ALICAT, 美国) 进入管式炉 (意丰电炉, 上海) 进行预热, 达到烟气初始温度 100 ℃。按照工程实际状况, 试验过程中将 O₃ 从湿法喷淋系统前加入并进行有效混合。O₂ 流经臭氧发生器 (AZCOZON - HTU500, 加拿大) 产生一定浓度的臭氧。在出口段, O₂/O₃ 混合气一路经过臭氧检测仪 (BMT-964BT, 德国) 测定当前臭氧浓度, 另一路经过质量流量计 (七星华创, 北京) 与管式炉出口烟气混合。模拟烟气成分见表 1。试验中 NO 取多个浓度 (200×10⁻⁶、300×10⁻⁶、400×10⁻⁶)。管式炉出口至湿法喷淋系统前的气路均采用伴热带进行加热。根据电厂实际烟气条件, 试验过程中各个工况均保证气体温度为 100 ℃。

表 1 模拟烟气成分

Table 1 Composition of simulated furnace flue gas

总气量/ (L · min ⁻¹)	NO 含量/ 10 ⁻⁶	O ₂ 含量/ %	N ₂
10	200, 300, 400	6	平衡气

湿法喷淋系统:由不锈钢喷淋塔和齿轮泵 (雷弗 CT3001S, 保定) 组成。使用喷雾角度为 60° 的精细雾化实心锥喷嘴进行喷淋, 液滴雾化粒径约为 50 μm。采用质量分数 0.5% 的 NaOH 溶液作为吸收液, 以 X 为还原型添加剂, 通过添加 NH₄Cl 来控制浆液中 NH₄⁺ 浓度。NaOH、X 和 NH₄Cl 均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。喷淋过程中, 由喷

淋塔内电控系统带动三叶桨和混流泵对浆液进行搅拌使混合均匀, 齿轮泵带动浆液经过浮子流量计输至塔内喷嘴处进行喷淋, 调整齿轮泵转速可实现浆液流量调节, 流量可根据浮子流量计实时显示。浆液温度通过浆液池中的加热棒和管道周围的伴热带控制。根据电厂实际喷淋条件, 试验过程中各工况均保证喷淋浆液温度为 60 ℃, 喷淋液气比为 8 L/m³, 模拟烟气在喷淋塔中的停留时间为 4 s。

烟气分析系统:混合氧化后的烟气成分和湿法喷淋系统后的烟气成分均由傅里叶红外烟气分析仪 (Gasetm Dx4000, 芬兰) 测量, 工况稳定后连续测得 3 次数据取平均值。

NO_x 的脱除效率 η(NO_x) 计算公式为

$$\eta(\text{NO}_x) = \frac{c_{\text{inlet}}(\text{NO}_x) - c_{\text{outlet}}(\text{NO}_x)}{c_{\text{inlet}}(\text{NO}_x)} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, c_{inlet}(NO_x)、c_{outlet}(NO_x) 分别为湿法喷淋系统入口、出口处的 NO_x 浓度, NO_x 指 NO 和 NO₂ 之和, mg/m³。

气溶胶采样系统:湿法喷淋系统后的烟气由气溶胶粒度分布采样器 (FA-3, 常州) 采样, 该采样器根据惯性撞击原理, 将气体中的粒子按空气动力学直径大小进行分离, 收集在各级采样器的滤膜上。采样器共分为 0~8 级, 分别对应采集粒径 9.00~10.00、5.80~9.00、4.70~5.80、3.30~4.70、2.10~3.30、1.10~2.10、0.65~1.10、0.43~0.65 和 0.03~0.43 μm, 所对应的平均粒径分别为 9.50、7.40、5.25、4.00、2.70、1.60、0.88、0.54、0.23 μm。待工况稳定后连续采样 30 min, 低温烘干至质量不再变化。

根据文献[28]的采集和处理方法, 将烘干的滤膜置于盛有去离子水的烧杯中进行超声震荡 30 min, 再对该溶液进行液相离子色谱测试可测得水溶液中的硝酸根浓度 c_i(NO₃⁻) (i = 0, 1, ..., 8), 可通过式(2)计算得到第 i 级的硝酸(盐)气溶胶的浓度 c_{i, aerosol} (i = 0, 1, ..., 8), 再通过式(3)计算得到烟气中硝酸(盐)气溶胶浓度 C_{aerosol}, 当采用添加剂抑制气溶胶生成时, 可通过式(4)计算得到硝酸盐气溶胶的抑制效率 η_{aerosol}。

$$c_{i, \text{aerosol}} = \frac{c_i(\text{NO}_3^-) V_{\text{water}}}{V_{\text{gas}} t}, \quad (2)$$

$$C_{\text{aerosol}} = \sum_{i=0}^8 c_{i, \text{aerosol}}, \quad (3)$$

$$\eta_{\text{aerosol}} = \frac{C_{\text{b, aerosol}} - C_{\text{a, aerosol}}}{C_{\text{b, aerosol}}} \times 100\%, \quad (4)$$

式中, V_{water} 为烧杯中去离子水的体积, L; V_{gas} 为气

溶胶粒度分布采样器抽气泵抽取的烟气流量, m^3/min ; t 为稳定抽取时间, min ; $C_{a,erosol}$ 为总硝酸(盐)气溶胶质量浓度, mg/m^3 ; $C_{b,aerosol}$ 为采用添加剂前的硝酸盐气溶胶质量浓度, mg/m^3 ; $C_{a,aerosol}$ 为采用添加剂后的硝酸盐气溶胶质量浓度, mg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 NO 浓度的影响

根据电厂实际烟气条件, NO 浓度选取 200×10^{-6} 、 300×10^{-6} 和 400×10^{-6} , O_3/NO 摩尔比设置为 1, 检测喷淋塔出口硝酸盐气溶胶浓度, 试验结果如图 2 所示。

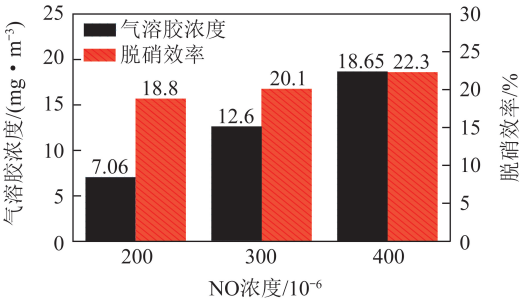


图 2 NO 浓度对气溶胶浓度及脱硝效率的影响
Fig.2 Effect of NO concentration on aerosol concentration and NO_x removal efficiency

由图 2 可知,随着烟气中 NO 浓度的增大,脱硝效率略有上升,而气溶胶浓度明显上升。这是由于保持 O_3/NO 摩尔比为 1 时,NO 浓度增大, NO_2 浓度会相应增大,随着气相中 NO_2 分压增大,传质速率增大^[16]。根据双膜理论,这增大了反应(5)、(6)的反应速率,从而提高了脱硝效率。另一方面,根据大气中硝酸盐生成机理可知, NO_2 可与水和碱性物质发生非均相反应生成硝酸盐气溶胶^[29]。在喷淋塔内,相对湿度达到了 90% 以上,此时烟气中增加的 NO_2 浓度会加快非均相反应速率,导致硝酸盐气溶胶浓度明显上升,这与张玉华^[30]的 SO_3 浓度对硫酸盐气溶胶浓度影响的结论类似。



2.2 浆液中 NH_4^+ 浓度的影响

根据杨林军等^[23]研究结论可知,氨水浓度对气溶胶浓度有明显影响。氨法脱硫也是电厂中 SO_2 湿法吸收的一种技术手段。此外,电厂燃料、选择性催化还原 SCR、选择性非催化还原 SNCR 等脱硝方式、喷淋液的水源均可能使长期运转的喷淋液中含有 NH_4^+ 。本课题组实测发现,江苏某生物质锅炉有限公司浆液的 NH_4^+ 浓度在 1~6 g/L,因此,探究浆液中

NH_4^+ 浓度为 0、2、4 g/L 条件下的脱硝效率和硝酸盐气溶胶浓度,结果如图 3 所示。

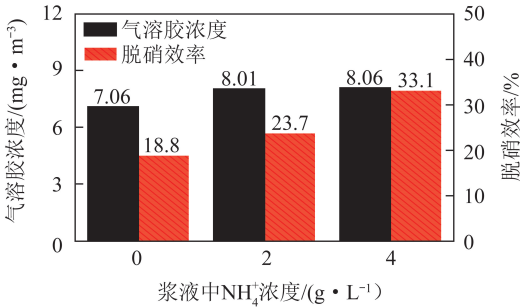


图 3 浆液中 NH_4^+ 浓度对气溶胶浓度及脱硝效率的影响
Fig.3 Effect of NH_4^+ concentration on aerosol concentration and NO_x removal efficiency

由图 3 可知,随着浆液中 NH_4^+ 浓度的升高,脱硝效率明显升高,气溶胶浓度略有增加。这是由于烟气进入喷淋塔时, NO_2 易与水发生反应(7)生成 HNO_3 。而浆液中的 NH_4^+ 会发生水解反应进而生成气态氨。因此, HNO_3 可与气态氨发生反应(8)生成 NH_4NO_3 。反应(8)的进行使反应(7)的平衡向右移动,提高了脱硝效率。此外,参考 SO_2 与 NH_3 反应生成亚硫酸氢铵和亚硫酸铵气溶胶的机理^[31],当 HNO_3 与气态氨生成的 NH_4NO_3 在气相中达到一定分压时,将会核化凝结形成固体气溶胶颗粒,从而导致气溶胶浓度升高。



不同 NH_4^+ 浓度下,产生的气溶胶的粒径分布如图 4 所示。可知 NH_4^+ 浓度从 0 增至 2 g/L 时,气溶胶的峰值粒径向左偏移,气溶胶粒径变小;浆液中 NH_4^+ 从 2 g/L 上升到 4 g/L 时,虽然图 3 表明气溶胶浓度变化不大,但从气溶胶粒径分布来看,平均粒径有所增大,且在粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 处气溶胶浓度显著增大。这可能是由于浆液中存在 NH_4^+ 时,形成的气态氨易与 NO_2 在液滴表面发生非均相反应,生成粒径更细的 NH_4NO_3 气溶胶;进一步增大浆液中 NH_4^+ 浓度时,浆液中挥发出的气态氨浓度更高,此时气溶胶平均粒径有所增大,且粒径峰值更加明显。这与李振等^[32]结论较为相似,推测可能是更高浓度的气态氨促使 NH_4NO_3 气溶胶长大,从而使平均粒径有所增大。

2.3 O_3/NO 摩尔比的影响

O_3/NO 摩尔比与臭氧脱硝技术的脱硝效率密切相关。因此,开展了 O_3/NO 摩尔比(1、1.3、1.6)对硝酸盐气溶胶浓度的影响试验,为了探究浆液中

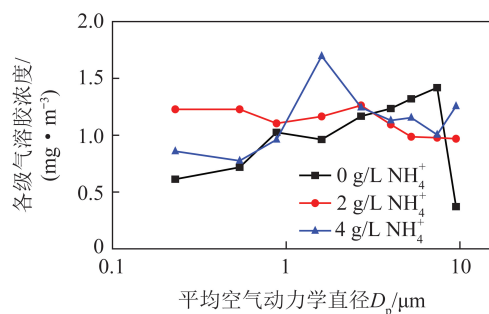


图4 NH_4^+ 浓度对气溶胶粒径分布的影响

Fig.4 Effect of NH_4^+ concentration on aerosol size distribution

NH_4^+ 在变摩尔比的情况下对气溶胶的影响,在质量分数0.5%的NaOH吸收液中,分别不添加和添加2 g/L的 NH_4^+ 。其他条件与前述一致,试验结果如图5和图6所示。

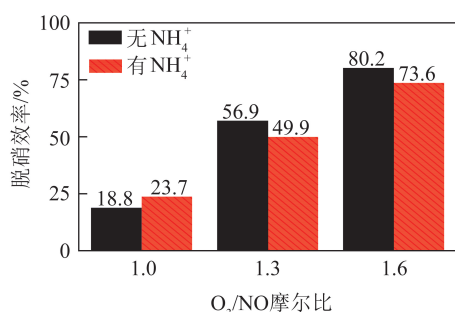


图5 O_3/NO 摩尔比对脱硝效率的影响

Fig.5 Effect of O_3/NO molar ratio on NO_x removal efficiency

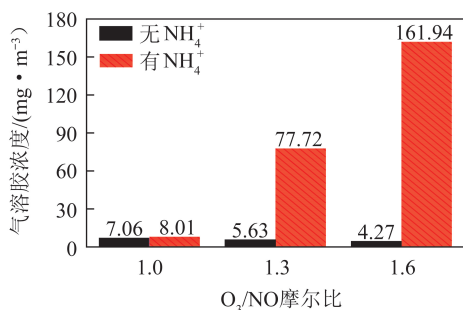
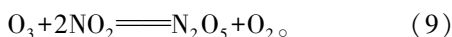


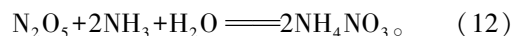
图6 O_3/NO 摩尔比对气溶胶浓度的影响

Fig.6 Effect of O_3/NO molar ratio on aerosol concentration

由图5可知,随着 O_3/NO 摩尔比的增加,脱硝效率显著增加。 O_3/NO 摩尔比大于1时,浆液中存在 NH_4^+ 会导致脱硝效率下降。这可能是由于 NH_4^+ 存在会生成气态氨,而气态氨易与 NO_2 发生反应(7)、(8),从而使参与反应(9)的 NO_2 减少,平衡向左移动,生成的具有高溶解性的 N_2O_5 减少,导致脱硝效率下降。



由图6可知,不含 NH_4^+ 浆液的情况下,气溶胶浓度较低,且随着 O_3/NO 摩尔比的增大而降低。这可能是由于在不含 NH_4^+ 的浆液喷淋过程中,主要发生反应(10)、(11)。其中, N_2O_5 相比 NO_2 价态更高,溶解性更强,形成的 HNO_3 与 NaOH 反应被吸收。因此,烟气中 NO_2 浓度显著降低,在浆液无 NH_4^+ 的条件下生成的气溶胶浓度下降。浆液中存在 NH_4^+ 时,硝酸盐气溶胶浓度明显升高,与无 NH_4^+ 时的现象完全相反。根据 NO 深度氧化机理可知,当 O_3/NO 摩尔比大于1.2时,随着 O_3/NO 摩尔比增大, N_2O_5 和 NO_2 含量分别增大和减小,从喷淋后的烟气成分可看出,烟气中主要成分仍是 NO_2 ,且脱硝效率与无 NH_4^+ 时相近,因此不可能是过量 O_3 将气态氨氧化成 NO_2 而导致尾部气溶胶显著增加。推测可能是在气态氨的环境下, N_2O_5 与气态氨在液滴表面发生非均相反应(12)生成 NH_4NO_3 ,该反应比反应(7)、(8)的反应速率更快、更完全。而此时生成的 NH_4NO_3 在气相中更易达到一定分压,发生核化凝结形成固体气溶胶颗粒,导致出口硝酸盐气溶胶浓度明显升高。



2.4 添加剂浓度对气溶胶浓度的影响

烟气中 NO_2 浓度对气溶胶浓度影响较大,气溶胶浓度随着 NO_2 浓度的升高而增加。浆液中添加还原型添加剂X可降低烟气中 NO_2 浓度,提高脱硝效率,且不易被烟气中 O_2 氧化,具有优异性能。因此,需研究还原型添加剂X添加及浓度对气溶胶浓度的影响。 NO 浓度为 200×10^{-6} , O_3/NO 摩尔比为1,浆液采用质量分数0.5%的NaOH溶液作为吸收液,其中还原型添加剂X质量分数为0、0.25%和0.50%,结果如图7、8所示。

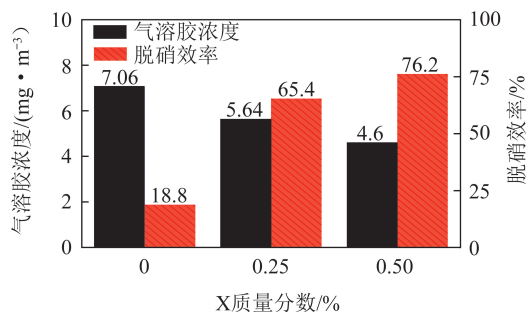


图7 X浓度对气溶胶浓度及脱硝效率的影响

Fig.7 Effect of X concentration on aerosol concentration and NO_x removal efficiency

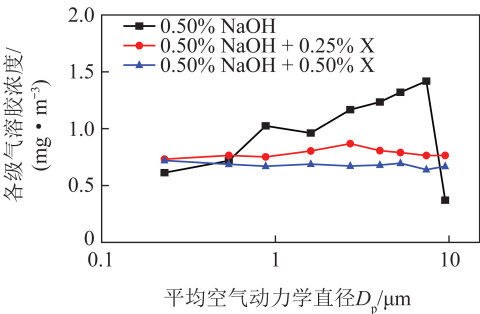


图 8 还原型添加剂 X 质量分数对气溶胶粒径分布的影响
Fig.8 Effect of reducing additive X mass fraction on aerosol size distribution

由图 7 可知,加入还原型添加剂 X 时,脱硝效率明显上升,气溶胶浓度下降。随着 X 浓度的升高,脱硝效率继续上升,气溶胶浓度下降,但趋势趋于平缓。这可能是由于添加 X 时,发生了反应(13),且随着溶液中 X 浓度升高,提高了 X 与 NO₂ 的氧化还原反应速率,促进了 NO₂ 与溶液之间的传质速率,因此 NO_x 脱除效率随着 X 浓度的升高而升高。此外,由于还原型添加剂 X 使烟气中 NO₂ 浓度下降,减小了 NO₂ 在气相中的分压,从而减缓了 NO₂ 与液滴的非均相反应,使得出口的气溶胶浓度减小。



式中,B 为氧化产物。

由图 8 可知,加入还原型添加剂 X 后,第 1~6 级的气溶胶浓度均明显下降。且气溶胶抑制效率随着还原型添加剂 X 浓度的升高而增加,与图 7 结果相同。

为探究浆液中有 NH₄⁺ 的情况下,X 能否有效抑制气溶胶生成,选择含有 2、4 g/L 的 NH₄⁺ 的 NaOH 溶液,并添加质量分数 0.5% 的还原型添加剂 X,其他试验条件与上述保持一致,结果如图 9 所示。

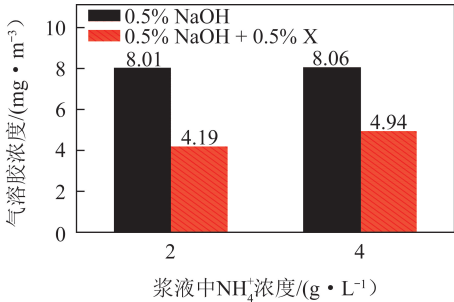


图 9 还原型添加剂 X 的添加对气溶胶浓度的影响
Fig.9 Effect of the adding of reducing additive X on aerosol concentration

由图 9 可知,浆液中存在 NH₄⁺ 时,还原型添加剂 X 也能够有效抑制气溶胶的生成。这是由于虽然塔内存在气态氨,与烟气中的 NO₂ 在液滴表面发生非

均相反应生成 NH₄NO₃ 气溶胶,但在喷淋过程中,NO₂ 优先与 X 发生反应(13),从而被有效吸收,抑制了气相中 NO₂ 与气态氨非均相反应的发生,减小了尾端气溶胶浓度,其抑制效率可达到 38.7%~47.7%。

3 结 论

- 1) O₃/NO 摩尔比为 1 的条件下,模拟烟气中 NO 浓度升高和浆液中 NH₄⁺ 添加都会造成硝酸盐气溶胶的浓度相应升高;此外 NH₄⁺ 浓度进一步升高时,气溶胶浓度基本不变,平均粒径有所增大。
- 2) O₃/NO 摩尔比能显著提高脱硝效率,且对硝酸盐气溶胶浓度影响较大,当浆液中无 NH₄⁺ 时,气溶胶浓度随 O₃/NO 摩尔比的增大而减小,说明过量臭氧的投入并不会造成硝酸盐气溶胶的增加;但当浆液中存在 NH₄⁺ 时,气溶胶浓度则随着 O₃/NO 的摩尔比增大而显著增大。
- 3) 浆液中还原型添加剂 X 的添加不仅可以明显抑制硝酸盐气溶胶的产生,还可以提高脱硝效率,且抑制和提高的效果随着 X 浓度的升高而加强。

参考文献 (References):

[1] 国家统计局,环境保护部. 中国环境统计年鉴 2018[M]. 北京: 中国统计出版社,2019.

[2] CHMIELEWSKI A G. Industrial applications of electron beam flue gas treatment; From laboratory to the practice[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(8/9): 1480-1484.

[3] WILDE J D, MARIN G B. Investigation of simultaneous adsorption of SO₂ and NO_x on Na-g-alumina with transient techniques[J]. Catalysis Today, 2000, 62(4): 319-328.

[4] XIE Y, CHEN Y, MA Y, et al. Investigation of simultaneous adsorption of SO₂ and NO on γ-alumina at low temperature using DRIFTS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 223-229.

[5] CHU H, CHIEN T W, LI S. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 275(1): 127-135.

[6] ZHAO Y, HAO R, YUAN B, et al. Simultaneous removal of SO₂, NO and Hg⁰ through an integrative process utilizing a cost-effective complex oxidant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301: 74-83.

[7] MONDAL M K, CHELLUBOYANA V R. New experimental results of combined SO₂ and NO removal from simulated gas stream by NaClO as low-cost absorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217: 48-53.

[8] HAO R, YANG S, YUAN B, et al. Simultaneous desulfurization and denitrification through an integrative process utilizing NaClO₂/Na₂S₂O₈ [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159: 145-152.

[9] DESHWAL B R, JIN D S, LEE S H, et al. Removal of NO from

- flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 649-55.
- [10] FANG P, CEN C, TANG Z, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x by wet scrubbing using urea solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 52-59.
- [11] WANG Z, ZHOU J, ZHU Y, et al. Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8): 817-823.
- [12] 林法伟. 活性分子臭氧耦合催化深度脱除烟气中氮氧化物的基础特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
LIN Fawei. Basic characteristics study on NO_x deep removal in the flue gas by active molecules(ozone) - catalytic method[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [13] 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.
- [14] 王智化. 燃煤多种污染物一体化协同脱除机理及反应流直接数值模拟 DNS 的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
WANG Zhihua. Mechanism study on multi-pollution control simultaneously during coal combustion and direct numerical simulation of reaction jets flow[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [15] 杨业. 臭氧深度氧化烟气结合湿法喷淋脱除氮氧化物试验与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
YANG Ye. Experimental and Mechanism study on the removal of nitrogen oxides in flue gas with ozone deeply oxidation treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [16] 张相. 臭氧结合钙基吸收多种污染物及副产物提纯的试验与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
ZHANG Xiang. Experimental and mechanism investigation on multi-pollutant absorption by ozone with calcium based scrubbing and by-product treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [17] 张明慧. 烟气中超高浓度氮氧化物的前置氧化脱除机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
ZHANG Minghui. Experimental and mechanism study on the removal of high concentration nitrogen oxides in the flue gas by pre-oxidization[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [18] SHAO J, XU C, WANG Z, et al. NO_x reduction in a 130 t/h biomass-fired circulating fluid bed boiler using coupled ozonation and wet absorption technology [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(39): 18134-18140.
- [19] YANG Z, ZHENG C, ZHANG X, et al. Challenge of SO_3 removal by wet electrostatic precipitator under simulated flue gas with high SO_3 concentration[J]. Fuel, 2018, 217: 597-604.
- [20] SRIVASTAVA R K, MILLER C A, ERICKSON C, et al. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004, 54(6): 750-762.
- [21] DOYLE G J. Self-nucleation in the sulfuric acid-water system [J]. Journal of Chemical Physics, 1961, 35(3): 795-799.
- [22] 杨正大. 多场强化湿烟气中 PM 、 SO_x 协同脱除机理及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
YANG Zhengda. Mechanism and application for simultaneous removal of PM and SO_x from wet flue gas enhanced by external fields[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [23] 鲍静静, 印华斌, 杨林军, 等. 湿式氨法烟气脱硫中气溶胶的形成特性研究[J]. 高校化工工程学报, 2010, 24(2): 325-330.
BAO Jingjing, YIN Huabin, YANG Linjun, et al. Formation characteristics of aerosols in wet ammonia-based desulphurization process[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(2): 325-330.
- [24] 鲍静静, 印华斌, 杨林军, 等. 利用蒸汽相变脱除湿式氨法脱硫中形成的气溶胶微粒[J]. 动力工程, 2009, 29(2): 178-183.
BAO Jingjing, YIN Huabin, YANG Linjun, et al. Removal of fine aerosol particles formed in wet ammonia flue gas desulfurization process by heterogeneous condensation[J]. Journal of Power Engineering, 2009, 29(2): 178-183.
- [25] 姜业正. 添加湿空气促进湿法烟气脱硫净烟气中 $\text{PM}_{2.5}$ 及 SO_3 酸雾脱除的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
JIANG Yezheng. Study on $\text{PM}_{2.5}$ and SO_3 acid mist removal from wet desulfurized flue gas by adding humid air [D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [26] 吴昊. 应用水汽相变促进燃煤烟气中细颗粒物及 SO_3 酸雾脱除的研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
WU Hao. Study on improving the removal of fine particles and SO_3 acid mist in coal-fired flue gas by heterogeneous condensation[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [27] HUANG L, DONALD J W. Chemical competition in nitrate and sulfate formations and its effect on air quality[J]. Atmospheric Environment, 2013, 80: 472-477.
- [28] WANG X, WANG W, YANG L, et al. The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions[J]. Atmospheric Environment, 2012, 63: 68-76.
- [29] 文亮. 山东地区灰霾期间硝酸盐生成机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
WEN Liang. Formation mechanism of particulate nitrate during haze period in Shandong[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [30] 张玉华. 燃煤烟气 SCR 脱硝对细颗粒物排放特性影响的试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
ZHANG Yuhua. Investigation on the effects of SCR on emission characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ from coal-fired flue gas [D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [31] JAMES L V, LEONARD K P. Aerosol formation resulting from the Reaction of Ammonia and sulfur dioxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(3): 202-206.
- [32] LI Z, JIANG J, MA Z, et al. Effect of selective catalytic reduction (SCR) on fine particle emission from two coal-fired power plants in China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 120: 227-233.