

臭氧应用 - 烟气脱硝

技术背景

锅炉运行过程中排放的 SO_2 、 NO_x 等污染物会造成严重的大气污染，危害人类健康。随着国家对大气污染物排放的要求越来越严格，脱硫脱硝已成为烟气污染物控制技术的刚需。目前国内外广泛使用的是干/湿式烟气脱硫和 SCR 选择催化还原技术脱硝。该工艺脱硫脱硝效率虽然高，但是投资和运行成本昂贵。



烟气中 NO_x 的主要组成是 NO (占 95%)。 NO 难溶于水，而高价态的 NO_2 、 N_2O_5 等可溶于水生成 HNO_2 和 HNO_3 ，溶解能力大大提高，从而可与后期的 SO_2 同时吸收，达到同时脱硫脱硝的目的。臭氧作为一种清洁的强氧化剂，可以快速有效地将 NO 氧化到高价态。

工艺效果

臭氧脱硝的原理在于利用臭氧的强氧化性将难溶于水的 NO 氧化成易溶于水的 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_5 等高价态氮氧化物，然后采用溶液进行吸收，达到脱除目的。浙江大学的研究结果表明，在典型烟气温度下臭氧对 NO 的氧化效率可达 84% 以上，结合尾部湿法洗涤，脱硫率近 100%，脱硝效率也在 O_3/NO 摩尔比为 0.9 时达到 86.27%。另外，将 O_3 注入模拟烟气进行脱除 SO_2 、 NO_x 以及 Hg ，然后采用碱吸收塔对烟气进行洗涤的实验结果表明，当 O_3 投加量为 200ppm 时， NO 的脱除效率可达到 85%，此工艺对 NO 和 SO_2 的脱除率最高可分别达到 97% 和 100%。韩国的研究人员通过将臭氧注入烟气中对 NO 进行氧化，然后采用 Na_2S 和 NaOH 溶液进行吸收，最终将 NO_x 转化为 N_2 ， NO_x 的去除率高达 95%， SO_2 去除率约为 100%。

技术优势

该工艺目前已十分成熟，未与 NO_x 反应的 O_3 会在洗涤器内被除去，不存在类似 SCR 中的泄漏问题。 SO_2 和 CO 的存在不影响 NO 的去除，而臭氧脱硝也不影响其他污染物控制技术。臭氧氧化脱硝技术的应用，充分的解决了很多锅炉不能在传统工艺上解决的难题，无须对锅炉及其附属设施进行改造。

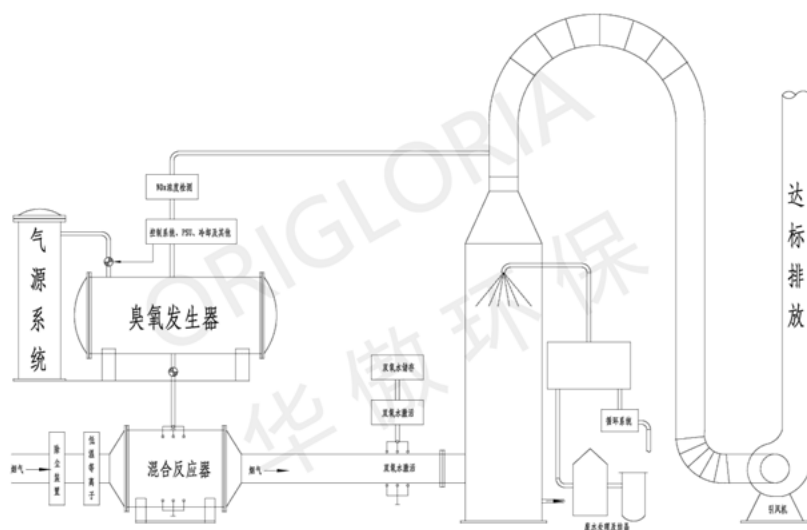
在烟道中选取合适位置喷入臭氧即可完成反应，并通过现有 WFGD (湿式烟气脱硫) 去除，不需要新建 SCR 反应器，节省大量投资；无氨逃逸、空预器堵塞等问题发生。

常规的 WFGD 工艺中，喷淋过程可显著降低 SO_2 的浓度，剩余的 O_3 将 HSO_3^- 、 HNO_2 及 HNO_3 和 HSO_3^- 反应生成的亚硫酸盐和羟胺磺酸盐化合物最终氧化为 HNO_3 和 H_2SO_4 ，可见采用 O_3 结合尾部洗涤的方法可以同时高效脱除 NO_x 和 SO_2 ，从而实现脱硫脱硝一体化。

臭氧脱硝技术在除尘设备后和脱硫塔之间投加，并有 1-1.5S 的反应时间，烟气温度在 90-250°C 之间，臭氧脱硝运行成本只有臭氧设备的本身的功耗和制取臭氧的氧气。在同等脱硝效率的基础上，是 SCR 静态投资的 1/2，且不会像 SCR 催化剂在后期出现的效率下降问题；无需考虑原风机、风量、风压不能满足使用要求带来的风机更换、使用后的风阻、清尘、还原剂、氨水、氨逃逸等使用蒸汽和建立氨区、报装等手续。

工艺流程

臭氧脱硝主要是利用臭氧的强氧化性将 NO 氧化为高价态氮氧化物，然后在洗涤塔内将氮氧化物吸收转化为溶于水的物质，达到脱除的目的。臭氧投加于锅炉除尘设备和脱硫塔之间，可充分利用已有设备设施，无须大规模的基础设施改造或新建，仅需要安装臭氧制备所需的必要设备即可，安装、施工极为简便、高效。



设备选型

烟气中的氮氧化物 NO_x 主要包括 NO、NO₂ 及少量的 N₂O，其中 NO 约占 NO_x 排放总量的 95%(体积浓度)，NO₂ 约占 NO_x 排放总量的 5%(体积浓度)，N₂O 的含量很小可忽略不计。根据《火电厂大气污染物排放标准》和《锅炉大气污染物排放标准》，可计算出氮氧化物的质量浓度。结合项目方提供的烟气处理量、氮氧化物处理前浓度及达标排放浓度，则可计算出需要脱除的 NO_x 质量。

摩尔比 (O₃/NO) 反映了臭氧量相对于一氧化氮量的高低，NO 的氧化率随该比值的升高直线上升。目前已有的研究中，O₃/NO 摩尔比 ≥ 0.9 时，脱硝效率可达到 90%，接近于 1 时脱硝效率可达到 95%，甚至接近 100%。但 O₃/NO 摩尔比大于 1 时，对反应不再有利。依据于此，可以计算出实现达标排放所需要投加的单位臭氧量，进而依此对臭氧发生器进行选型。需要注意的是，臭氧对 NO_x 的氧化作用不受 SO₂ 和烟尘影响，但 SO₂ 会消耗少部分臭氧，因此臭氧发生器的额定臭氧产量应略大于上述计算值。

| 名称 | 分子式 | 摩尔质量 (g/mol) |
|------|-----------------|--------------|
| 臭氧 | O ₃ | 48 |
| 一氧化氮 | NO | 30 |
| 二氧化氮 | NO ₂ | 46 |
| 氮氧化物 | NO _x | 44 |