

Effect of Ozone Denitrification on Ozone Pollution

Xiaohua Fan¹, Dongfang Guo², Tian Dai², Feng Zhao³, Jianguo Wang³, Ning Ding¹, Lusong Wang¹

¹Hebei Ji-Yan Energy Science and Technology Research institute Co., LTD., Shijiazhuang Hebei

²Beijing Yize Environmental Technology Co., LTD., Beijing

³Hebei Construction & Investment Xuanhua Thermoelectric Co., LTD., Xuanhua Hebei

Email: sky.dai.tian@163.com

Received: Mar. 24th, 2019; accepted: Apr. 8th, 2019; published: Apr. 15th, 2019

Abstract

With the country's new standards for nitrogen oxide emissions, there are new requirements for denitrification technology. Ozone denitration technology was born. This paper introduces the principle and advantages of ozone denitrification, and further explains the ozone pollution caused by ozone denitrification.

Keywords

Ozone Denitration, Principle and Advantages, Ozone Pollution

臭氧脱硝对臭氧污染的影响

樊孝华¹, 郭东方², 戴天², 赵丰³, 王建国³, 丁宁¹, 王路松¹

¹河北冀研能源科学技术研究院有限公司, 河北 石家庄

²北京宜泽环保科技有限责任公司, 北京

³河北建投宣化热电有限责任公司, 河北 宣化

Email: sky.dai.tian@163.com

收稿日期: 2019年3月24日; 录用日期: 2019年4月8日; 发布日期: 2019年4月15日

摘要

随着国家对氮氧化物排放做出的新标准, 对脱硝技术有了新的要求。臭氧氧化脱硝技术应运而生。本文介绍了臭氧脱硝的原理与优势, 同时对臭氧脱硝产生的臭氧污染做了进一步的解释。

关键词

臭氧氧化脱硝, 原理与优势, 臭氧污染

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 臭氧氧化脱硝的原理

臭氧脱氮氧化物系统是以臭氧为原料, 将烟气中低价态的 NO_x 氧化为高价态的 NO_x , 并以高价氮氧化物优良的溶解性和酸碱中和反应为基础将其通过脱硫系统脱除。燃煤锅炉燃烧过程中产生的 NO_x 主要组成为: 约 95% NO 和 5% NO_2 。 NO 不易溶于水, 同时也不和碱性物质反应, 而 NO_2 是相对易溶于水, 同时可以和脱硫反应中的碱性物产生中和反应生成亚硝酸盐, 可以很容易地溶解在碱液中形成硝酸根。臭氧氧化法的原理主要是依据氮氧化物与臭氧的反应速度较快, 虽然 NO 和 NO_2 不溶于水, 但是氧化产物 N_2O_5 易溶于水, 主要的反应和物质的溶解度见表 1~表 2。

Table 1. Main reaction

表 1. 主要反应

反应	反应速度
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	62,500
$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	125
$\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	5
$\text{CO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$	1

从表 1 可以看出, O_3 和 NO_x 的反应速度是 O_3 和其他反应的数倍。特别 O_3 和 NO 的反应速度是 O_3 和 CO 的 62,500 倍, 因此选择性很好。

Table 2. Solubility of major substances

表 2. 主要物质的溶解度

物质	NO	NO_2	SO_2	N_2O_5	HNO_3
25℃时的溶解度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.063	1.260	126	>126	与水无限混溶

臭氧的氧化能力极强, 臭氧氧化脱硝技术正是利用这一特性, 将烟气中难溶的低价态的 NO 氧化成为易溶的高价态的氮氧化物, 从而实现了烟气中氮氧化物有效脱除的效果。在此过程中, 不仅可以有效地对氮氧化物进行脱除, 而且还可以避免在此过程中的二次污染。因此, 臭氧脱硝不仅仅能够脱除一些高浓度的氮氧化污染物, 更为关键的则是不至于限制其余污染治理系统运行的正常效果, 能够保证与传统脱硝技术联合实用甚至直接予以替换。

臭氧氧化法脱硝分为三个过程: 1) 臭氧的发生以及在烟道中的射入; 2) 臭氧在烟道中对 NO_x 的降解; 3) 尾部碱液对各种污染物的吸收。

2. 臭氧氧化脱硝的优势

现在国家对氮氧化物的排放有了严格的要求, 燃煤火电厂对原有的脱硝系统进行升级, 来提高脱硝的效率。目前国内外烟气脱硝的方式广泛采用的是选择性催化还原(SCR)法, 去除效率可达 90%, 但常常由于初期投资和运行成本费用较高, 氨气存在泄露等危险, 后者对运行管理水平要求高, 常常成为 SCR 系统的制约因素之一。

臭氧氧化法作为一种新型的烟气多脱工艺, 近年来在烟气脱硝行业得到迅猛的推广应用。臭氧氧化脱硝技术, 解决了很多锅炉传统工艺上的难题。就其本身来说, 该技术不需要对锅炉及其附属设施进行改造, 无需更换风机、不需考虑阻力, 更不需要停炉影响生产。只需在风机和脱硫塔之间合适位置投加, 相比其他技术, 投资省, 工艺简洁, 安装、操作简单。

除此之外, 相比于其他的烟气脱硝技术, 臭氧氧化法还有如下的技术优势[1]:

- 1) 显著的脱硝效率, 该技术脱硝的效率可以实现近零排放;
- 2) 相比于 SCR 法, 臭氧氧化法的运行成本有优势;
- 3) 同时实现对汞、挥发性有机化合物(VOCs)以及二噁英的有效脱除;
- 4) 调整灵活, 可根据烟气的初始 NOX 排放浓度变化, 根据简单的摩尔比关系调节臭氧投加量, 以实现运行成本的优化控制;
- 5) 无需昂贵的金属催化剂, 不存在催化剂中毒等现象。

根据以上的技术优势, 利用臭氧进行脱硫脱硝工艺在国外已有工程实例。在我国的石化行业烟气的脱硝也有广泛的应用[2]。

臭氧脱硝工艺适用温度 90°C~250°C 之间的烟气, 弥补了 SCR 脱硝解决不了的温度区域。在同等脱硝效率的基础上, 投资低于 SCR 技术, 也没有催化剂更换成本, 阻力增加较小, 对于改造项目不会影响引风机出力。总体来说, 对于温度区间不满足、改造空间受限、引风机余量不足的项目, 提供了另一种技术选择。

3. 臭氧氧化脱硝对臭氧污染的影响

蓝天白云一定是好天气吗? 答案是否定的。据生态环境部发布的重点区域和 74 个城市空气质量状况显示, 夏季以臭氧为首要污染物的超标天数超过了 PM2.5, 位居第一。根据 2018 年 5 月 31 日发布的《2017 中国生态环境状况公报》显示, 2017 年京津冀、长三角、珠三角等重点区域地级城市及直辖市、省会城市和计划单列市的 74 个城市全年臭氧污染天数占全年污染天数的 43.1%。如今, 臭氧污染已经成为多个城市的首要污染物, 许多民众也都开始注意和重视这类问题。

存在于地球的平流层中的臭氧, 是对人类有益的臭氧, 是需要人类保护的, 而在对流层中的臭氧是对人类的健康有危害的。臭氧具有强氧化性, 可严重影响人类的健康, 主要是刺激和损害深部呼吸道, 并可损害中枢神经系统。同时臭氧也对植物有危害, 抑制植物生长, 影响生态环境。

那么, 臭氧脱硝会不会加剧臭氧污染呢?

臭氧污染中的臭氧污染物是典型的二次污染物, 不是由污染源直接排放产生的, 而是经由排放到空气中的氮氧化物和挥发性有机化合物在光化学反应下衍生的。在城市生活中, 机动车尾气、化石燃料燃烧、工业生产, 都会产生氮氧化物。挥发性有机物的来源就更多了, 汽车喷涂、印刷厂油墨挥发、加油站油气挥发、化工行业生产过程、溶剂使用等都有所影响。为了降低臭氧污染, 各行各业对于氮氧化物的排放都有一定的标准。

臭氧的化学性质很不稳定, 在常温下会慢慢分解, 含量为 1% 以下的臭氧, 在常温常压的空气中分解半衰期为 20~30 分钟左右。臭氧分解速度随着温度的升高而加强, 当温度超过 100°C 时, 臭氧分解

将会非常的剧烈，臭氧立即转化为氧气的温度是 270℃。臭氧在空气中的分解速度远不及水中的分解速度。在含有杂质的水溶液中臭氧迅速分解成氧气。由于臭氧脱硝工艺在湿法脱硫之前，反应温度通常在 100℃以上，且在脱硫塔还会被浆液再次洗涤，未与 NO 充分反应的臭氧会在后续的工艺流程中分解为氧气，因此从烟囱排入大气的臭氧几乎可以忽略[3]。

4. 结论

通过以上的分析知道，臭氧氧化脱硝技术的应用，不对锅炉及其附属设备改造，很好地解决了很多锅炉不能使用传统工艺解决的难题。同时臭氧氧化脱硝工艺中未反应的臭氧对臭氧污染几乎是没有任何影响的。反而因为脱硝效率高，减少了排放到大气中的氮氧化物，从而减少了臭氧的二次污染。

参考文献

- [1] 何楠, 等. 工业锅炉烟气臭氧氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝技术探讨[J]. 工业锅炉, 2017(1): 40-42.
- [2] 周畅, 李彩亭, 俞明娥, 等. 臭氧应用于烟气净化的研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1116-1126.
- [3] 臭氧脱硝是否会加重臭氧污染[Z]. 北极星环保网, 2017/8/12.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org