

## Technical Progress on Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> from Flue Gas

Lei Zhao<sup>1</sup>, Dagang Song<sup>1</sup>, Sha Yang<sup>1</sup>, Yuemei Duan<sup>1</sup>, Chen Chen<sup>2</sup>, Mingdong Chen<sup>3</sup>, Sicheng Guan<sup>1</sup>, Hanyue Liang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Agricultural Sciences, Xichang College, Xichang

<sup>2</sup>Sichuan Electric Power Design Institute, Chengdu

<sup>3</sup>Sichuan Yongjin Environmental Engineering Co., Ltd, Chengdu

Email: [1171385782@qq.com](mailto:1171385782@qq.com)

Received: Nov. 25<sup>th</sup>, 2013; revised: Nov. 27<sup>th</sup>, 2013; accepted: Dec. 3<sup>rd</sup>, 2013

Copyright © 2014 Lei Zhao et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Lei Zhao et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

**Abstract:** Coal-fired flue gases SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> are the main causes of air pollution, so at present the study of flue gas desulfurization and denitration has become the hot spot. This article introduces the related research of flue gas desulfurization and denitration technology progress and application status, and the flue gas desulfurization and denitration technology development foreground is prospected in the future.

**Keywords:** Flue Gas; Desulfurization and Denitration; Technology

## 烟气综合脱氮除硫技术研究进展

赵磊<sup>1</sup>, 宋大刚<sup>1</sup>, 杨沙<sup>1</sup>, 段誉梅<sup>1</sup>, 陈晨<sup>2</sup>, 陈明东<sup>3</sup>, 官思成<sup>1</sup>, 梁瀚月<sup>1</sup>

<sup>1</sup>西昌学院农业科学学院, 西昌

<sup>2</sup>四川省电力设计院, 成都

<sup>3</sup>四川永沁环境工程有限公司, 成都

Email: [1171385782@qq.com](mailto:1171385782@qq.com)

收稿日期: 2013年11月25日; 修回日期: 2013年11月27日; 录用日期: 2013年12月3日

**摘要:** 燃煤烟气产生的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 是造成大气污染的主要原因, 因此现阶段对烟气脱硫脱硝的研究成为了热点。介绍了对烟气脱硫脱硝技术的相关研究进展及应用现状, 并对烟气脱硫脱硝技术未来发展前景进行了展望。

**关键词:** 烟气; 脱硫脱硝; 技术

### 1. 引言

燃煤产生的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等大气污染物严重地破坏了生态环境, 并成为了我国经济可持续发展中亟待解决的重点环境问题。烟气同步脱硫脱硝技术是在一套系统内实现脱硫与脱硝, 自动化程度高, 管理简便。国家科技部已将烟气同步脱硫脱硝技术的开发列入

了“863”重大研究计划, 它具有广阔的发展前景<sup>[1]</sup>。一体化技术不同于传统的分步脱除, 仅仅是将单独的脱硫和脱硝装置进行简单的串联, 投资运行费用高、系统庞杂、占地多。而是将脱硫脱硝技术合并在一个设备中进行<sup>[2]</sup>。目前同时脱硫脱硝技术大多处在研究阶段, 尚未得到大规模工业应用<sup>[3]</sup>。主要有: 物化

技术、液化技术以及等离子体技术。

## 2. 烟气脱硫脱硝物化技术

### 2.1. 活性炭吸附法

活性炭纤维(ACF)是一种高效多功能的新型吸附材料,具有巨大的比表面积,孔径小。且活性炭的吸附和催化反应的动力学过程很快,能使吸附的物质在其孔隙内积聚,从而达到去除的目的;又能够在一定的条件下将其解吸出来,并保持碳及其基团的反应能力,使活性炭得到再生。由于活性炭的吸附有限,很快达到饱和,在对高要求排放标准下,较低浓度  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  去除效果不明显。该工艺运行对活性炭消耗量较大,而且活性炭再生率较低,成本消耗较大,但活性炭吸附法过程中不会产生二次污染,工艺流程简单,基本不存在系统腐蚀问题等优点。因此新型活性炭、负载新型物质研究活性炭脱硫脱硝是有必要的。特别在开发新型活性炭方面,可以考虑利用有害植物和入侵植物的根、茎、叶等制作活性炭,达到“以害制害,变害为宝”的目的,实现资源化利用和处理烟气同时并举。

Kim 等<sup>[4]</sup>研究指出,活性炭对氮氧化物和硫氧化物尤其是带有甲基的含硫化合物比活性氧化铝表现出更高的吸附能力和选择性,他指出氢键的存在对活性炭脱硫脱硝起着关键性的作用。MA Shuang-chen<sup>[5]</sup>通过微波辐射活性炭对烟气的去除研究表明:烟气中的水蒸气对脱硫有一定的抑制作用,而加快反硝化反应,但是当水分含量大于 9%的效率,脱硫反硝化作用将减少。 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的存在会提高脱硫脱硝的效率,但高浓度的性  $\text{CO}_2$  将造成活性炭的损失,从而抑制脱硫和脱氮。该技术  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  去除率大于 90%。Zhaoping Zhong 等<sup>[6]</sup>实验研究垃圾焚烧烟气净化中的应用管道喷射吸附技术实验结果如下:当原料活性炭  $1.6 \text{ g/Nm}^3$  时,脱硫率 83%,脱氮效率为 41%。

### 2.2. 钙基吸收剂

钙基吸收法原理是利用熟石灰作为吸收剂添加某种氧化剂可以在常温下同时脱硫脱硝。能在已有的湿法石灰石膏法脱硫技术中,加入脱硝功能。

钱枫等<sup>[7]</sup>用自制的干法脱硫脱硝吸着剂,研究了对着剂表面及结构特性对脱硫脱硝的影响。张虎<sup>[8]</sup>在

固定床反应器中考察了强氧化剂  $\text{KMnO}_4$  作为添加剂对钙基吸收剂同时脱硫脱硝效果,优化条件下钙基吸收可获得 31.4%的脱硫率和 13.5%的脱硝率。Ichiro Naruse 等<sup>[9]</sup>研究 biobriquettes 自脱硫和自我反硝化特性,证明了石灰石,扇贝,和氢氧化钙的脱硫能力进行有效的自我在 biobriquette 燃烧、脱硫主要发生在焦炭燃烧阶段和氢氧化钙具有最高的脱硫的能力。赵毅<sup>[10]</sup>等制备了以粉煤灰、石灰、添加剂为原料,在固定床、管道喷射进行了同时脱硫、脱氮实验。试验结果表明:在  $\text{Ca}(\text{S} + \text{N})$  为 1.2 时,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除效率分别为 86%和 64%。产生的废物为干粉状。最佳的实验温度为  $55^\circ\text{C}$ ,湿度为 5%。与传统的干法 FGD 相比,该工艺具有费用低、设备简单、废物易于处置等优点,可为工业化应用提供有益的参考。

### 2.3. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中负载型  $\text{CuO}$  作为吸收剂,载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{CuO}$  与  $\text{SO}_2$  反应生成  $\text{CuSO}_4$ ,而且对  $\text{NO}_x$  具有很高的选择性催化还原活性,可以得到单质  $\text{Cu}$  和较高浓度的  $\text{SO}_2$ 。 $\text{SO}_2$  进行回收制作成为硫磺、硫酸和液体  $\text{SO}_2$ 。 $\text{Cu}$  可被氧化为  $\text{CuO}$  重复利用。不产生废液、二次污染、移动床还集合了固定床和流化床的优点。但此工艺氨有毒和泄露方面技术要求高。

李茂<sup>[11]</sup>等在  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  同时脱硫脱硝中,脱硫反正在利用  $\text{CuO}$  与烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ 。其脱硫率可达 90%以上,当  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  摩尔比在 1 左右时,其脱硝率大于 90%。

马新灵<sup>[12]</sup>等考察了脱硫剂  $\text{CuO}$  在载体的分散状态、焙烧温度对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附剂载体结构的影响、脱硫剂制备时要考虑的问题、脱硫反应的温度等因素对吸附剂脱硫效果的影响。实验证明: $\text{CuO}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上是单层分散的;焙烧温度过高会使载体烧结、脱硫活性下降;在  $400^\circ\text{C}\sim 430^\circ\text{C}$  之间进行脱硫反应是最合适的;负载型金属氧化物脱硫吸附剂用于烟气干法脱硫的方法是先进可行的。

## 3. 烟气脱硫脱硝液化技术

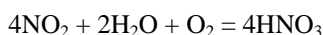
烟气脱硫脱硝液化技术常见有水吸收法、酸吸收法、氧化吸收法、吸收还原法和洛和吸收法等。

### 3.1. 水吸收法

烟气中的  $\text{SO}_2$  在水的吸附下与水生成  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 。

NO<sub>x</sub> 在水的条件下生成 HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>。因为 NO 水溶解度小，所以该吸收效率不高，尤其不能应用与含 NO 为主的废气净化。

反应如下：



回收 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 可以被强氧化剂氧化生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。变废气为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 从而达到脱硫脱硝的目的。投资费用低，经济性好等优点。

### 3.2. 酸吸收法

酸性 NaClO<sub>2</sub> 作为有效的脱硫脱硝方法，在上世纪七十年代就已对 NO<sub>x</sub> 研究，吸收效率高，无结垢吸收一体化等优点。

Chan 等<sup>[13]</sup>利用填料柱在室温和接近一个大气压的条件下，进行了 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的吸收实验，NO 脱除效率可达到 80%。赵毅等<sup>[14]</sup>在小型鼓泡反应器中，以亚氯酸钠溶液作为吸附剂，在适宜(50℃)条件下，模拟烟气同时脱硫脱硝实验研究，同时脱硫脱硝分别达到 100% 和 95.2%。王成刚等<sup>[15]</sup>采用柠檬酸溶液吸收焙烧烟气中低浓度 SO<sub>2</sub>，用气提法解析，解析率达 99.78%，试验效果良好，且对烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度的适应范围较宽，对 SO<sub>2</sub> 的吸收容量大，在 0.3%~12% 的范围内均可取得满意的吸收效果。

以浓硫酸作吸收剂，亚硝基硫酸可以生产硫酸和硝酸。此方法可用于同时生产浓硫酸和浓硝酸的企业 NO<sub>x</sub> 的尾气净化。以稀硝酸作吸收剂，利用 NO<sub>x</sub> 在稀硝酸中的溶解度高得多，属于物理吸收。

### 3.3. 氧化吸收法

氯酸氧化工艺属于湿法工艺，氯酸经路酸钠电解得到，用于氧化 NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>。在同时脱硫脱硝的情况下，不存在催化剂中毒，失活或由于使用时间的原因而导致催化能力下降等问题。该工艺对入口烟气浓度的限制范围不严格，能在常温、低氯酸浓度下也可进行氧化吸收。由于氯酸的较强腐蚀性，对设备、技术和运输方面等要求较高，即增加了投资费用。对于产生的废液，如不进行处理，会对环境造成二次污染。

Zai-shan Wei 等<sup>[16]</sup>在烟道气中使用高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)微波氧化，实验结果表明，微波反应器中最好的脱硫率

和脱硝率为 96.8% 和 98.4%。吴瑞等<sup>[17]</sup>研究硝酸氧化碱液吸收氮氧化物废气的工艺条件，考察硝酸溶液浓度、喷淋密度对氮氧化物吸收率的影响。硝酸氧化碱液吸收的实验研究表明：在氮氧化物进口浓度 7000~9000 mg/m<sup>3</sup>，气体总流量 Q = 8 m<sup>3</sup>/h，温度 t = 25℃，氢氧化钠浓度 C = 25 g/L 时，硝酸浓度达到 20%，硝酸喷淋密度为 20 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h，氮氧化物脱除效果最好。但这过程中存在以下缺陷，由于生产过程很不稳定，气体流量与氮氧化物的浓度变化较大，导致实验结果不稳定，重现性较差，给工业化设计带来困难。

### 3.4. 络和吸收法

该法其原理：NO + 络合剂 → 络合物。络合物加热产生 NO (富集回收)。络和吸收法原理大多是利用一些金属螯合物，由于螯和物的循环利用有困难，需要大量的螯合物。

早在 20 世纪 80 年代，人们就发现亚铁螯合剂溶液可以吸收烟气中的 NO。Sada、Tsai、Chang 等<sup>[18,19]</sup>对 Fe<sup>2+</sup>EDTA 溶液吸收烟气中的 NO 和 SO<sub>2</sub> 进行较深入的研究。Liwang 等<sup>[20]</sup>使用 Fe<sup>2+</sup>EDTA/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液进行同时脱硫脱硝，对反应产物和反应机理进行了研究，得出溶液最利于 NO 的吸收效率为 PH = 8，强酸或强碱溶液不利于 NO 的吸收。钟泰等<sup>[21]</sup>利用 Fe<sup>2+</sup>(CyS)<sub>2</sub> 溶液同时脱硫脱硝，在 PH = 9，温度为 55 摄氏度条件下，可同时达到 94.4% 的脱硫率和 82.3% 的脱硝率。用于烟气脱硫脱硝的胱氨酸可通过浓盐酸水解毛发获得，达到以废治废的目的。Xiang-li Long 等<sup>[22]</sup>利用六氨合钴络合剂同时脱硫脱硝，可达到 100% 的脱硫率和 95% 的脱硝率。周春琼等<sup>[23]</sup>利用乙二胺合钴和尿素为吸收液同时脱硫脱硝，在一定条件下，其去除率几乎达到 100%。

## 4. 等离子体法

等离子体法的核心技术有电子束法和脉冲电晕法。这类技术室基于物理化学相结合的原理，达到在烟气中同时脱硫脱硝目的。

### 4.1. 电子束法

电子束(Electron Bean)烟气处理技术在空气污染控制过程中是新一代最先进的技术之一。此法是利用高能电子束辐照烟气，使之产生多种活性基团(OH·, OH<sub>2</sub>·,

O<sub>3</sub>等)氧化烟气中的SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>产生SO<sub>3</sub>和NO<sub>2</sub>,与水蒸气反应生成雾状的HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。对于不同含硫量的烟气和烟气量的变化有较好的适应性和负荷跟踪性。不产生废水废渣,反应生成的NH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>可以作为肥料等优点。

Andrzej G. Chmielewski 等<sup>[24]</sup>烟气处理研究表明该厂一直在超过 2500 h 操作(包括一个加速器 5500 h 设置操作) SO<sub>2</sub> 去除效率高达 95%和 NO<sub>x</sub> 去除率高达 70%。

## 4.2. 脉冲电晕法

脉冲电晕法师 80 年代日本学者 Masuda<sup>[25]</sup>在研究电子束法过程中提出来的,属于法脱硫。脉冲电晕放电技术是利用脉冲电晕放电产生的高能电子同烟气中气体分子(O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>等)作用产生大量的离子和自由基。再与污染分子(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>)反应氧化或还。

Huang Liwei 等<sup>[26]</sup>结合 situalkali 吸收实验,采用盘丝板组合脉冲电晕法,将碱性吸收剂浆液输送系统内捕获的气体,结果表明:SO<sub>2</sub>的去除率增加到 70%,NO<sub>x</sub>的去除率达到 40%。

## 5. 展望

目前,烟气同时脱硫脱硝一体化技术是我国的热点之一。研究开发出具有耗能低、设备简单、操作容易、运行费用较低、无废液废渣和无二次污染等优点的烟气脱硫脱硝技术是未来发展的一大发展趋势。

## 参考文献 (References)

[1] 罗龙海 (2011) 烟气同步脱硫脱硝研究进展. *广州化工*, **39**, 31-33.  
 [2] 周卫琴 (2012) 烟道气脱硫脱硝一体化技术研究进展. *广州化工*, **39**, 10-11.  
 [3] 丁剑秋 (2012) 烟气脱硫脱硝技术研究进展. *贵州化工*, **37**, 20-22.  
 [4] Kim, J.H., Ma, X.-L., Zhou, A.-N., et al. (2006) Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today*, **111**, 74-83.  
 [5] Ma, S.-C., Jin, Y.-J., Jin, X., et al. (2011) Influences of co-existing components in flue gas on simultaneous desulfuriza-

tion and denitrification using microwave irradiation over activated carbon. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **39**, 460-464.  
 [6] Zhong, Z.P., Jin, B.S., et al. (2008) Experimental study on flue gas purifying of MSW incineration using in-pipe jet adsorption techniques. *Waste Management*, **28**, 1923-1932.  
 [7] 钱枫, 裘晓鹏, 李晓岩 (2007) 飞灰/石灰吸着剂制备及其脱硫脱硝性能的研究. *化工学报*, **7**, 1810-1815.  
 [8] 张虎, 佟会玲, 王晋元, 等 (2007) 用 KMnO<sub>4</sub> 调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝. *化工学报*, **7**, 1810-1815.  
 [9] Naruse, I. and Kim, H., et al. (1998) Study on characteristics self-desulfurization and self-denitrification in biobriquette combustion. *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, **27**, 2973-2979.  
 [10] 赵毅, 马双忱, 黄建军, 等 (2003) 高活性吸收剂脱硫和脱氮实验及机理研究. *中国电机工程学报*, **23**, 236-240.  
 [11] 李茂 (2012) CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同时脱硫脱硝技术研究进展. *河南科技*, **11**, 77.  
 [12] 马新灵, 于斐, 魏新利, 等 (2005) 用于烟气脱硫的 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂研究. *郑州大学学报(工学版)*, **26**, 108-112.  
 [13] Chan, K.F. (1991) Dissertation, Department of Chemical Engineering, University of Windsor, Windsor.  
 [14] 赵毅, 刘凤, 赵音, 等 (2008) 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究. *化学学报*, **66**, 1827-1832.  
 [15] 王成刚, 彭济时, 范兴永, 等 (2000) 治理铝精矿焙烧烟气中低浓度 SO<sub>2</sub> 的新工艺 - 柠檬酸吸收法. *中国铝业*, **24**, 30-34.  
 [16] Wei, Z.-S., Niu, H.-J. and Ji Y.-F. (2009) Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by microwave with potassium permanganate over zeolite. *Fuel Processing Technology*, **90**, 324-329.  
 [17] 吴瑞, 朱兆友, 徐超 (2011) 氧化吸收法脱除氮氧化物的工艺研究. *化学工程与装备*, **12**, 188-190.  
 [18] Sada, E., Kumazawa, H., Sawada, Y., et al. (1982) simultaneous absorption of dilute NO and SO<sub>2</sub> into aqueous slurries of Mg(OH)<sub>2</sub> with added Fe<sup>2+</sup>EDTA Chelate. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **21**, 771-774.  
 [19] Tsai, S., Bedell, S., Kirby, L., et al. (1989) Field evaluation of nitric oxide abatement with ferrous chelates. *Environmental Progress*, **8**, 126-129.  
 [20] Wang, L., Zhao, W.R. and Wu, Z.B. (2007) Simultaneous absorption of NO and SO<sub>2</sub> by Fe<sup>2+</sup>EDTA combined with Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution. *Chemical Engineering Journal*, **132**, 227-232.  
 [21] 钟泰, 吕喆, 陈迁乔 (2000) 可再生半胱氨酸亚铁溶液同时脱除 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub>. *南京理工大学学报*, **25**, 441-444.  
 [22] Long, X.-L., Xiao, W.-D. and Yuan, W.-K. (2005) Simultaneous absorption of NO and SO<sub>2</sub> into hexamm inecobale(2)iodide solution. *Chemosphere*, **59**, 811-817.  
 [23] 周春琼, 邓先和, 徐伟, 等 (2007) 乙二胺合钴/尿素湿法同时吸收 SO<sub>2</sub> 和 NO. *化工环保*, **27**, 421-425.  
 [24] Chmielewski, A.G., Licki, J., et al. (2004) Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment. *Radiation Physics and Chemistry*, **71**, 439-442.  
 [25] Masuda, S. (1998) Pulse corona induced plasma chemical process: A horizon of new plasma chemical technologies. *Pure and Applied Chemistry*, **60**, 727-731.  
 [26] Huang, L.W. and Dang, Y.X. (2011) Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by pulsed corona combined with *in situ* Ca(OH)<sub>2</sub> absorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**, 518-522.