

臭氧高级氧化脱硝技术与传统技术的比较

马旭^{1*} 张冬冬² 贾为刚² 秦纪亮¹

1 北京慧普环境保护技术有限公司 2 邯郸市金鼎环境保护有限公司

DOI:10.32629/eep.v3i6.839

[摘要] 针对钢铁烧结低温烟气NO_x超低排放,目前主流技术有SCR和臭氧高级氧化等。相比较而言SCR技术需要将烟气升温,运行费用高,工艺流程复杂,低温SCR催化剂的中毒和使用寿命还未得到实际证实。臭氧高级氧化脱硝技术利用臭氧的强氧化性在150℃以下仍有极高的反应性,而且其工艺简单,脱硝效率高等特点,适合应用于低温烟气脱硝领域。

[关键词] 臭氧; 氧化脱硝技术; 传统技术

1 概述

随着烟气超低排放标准持续推进,钢铁烧结行业烟气NO_x的超低排放也提上日程。目前在火电行业烟气脱硝中应用广泛的主要是选择性催化还原法(SCR)和选择性非催化还原法(SNCR)。这两种方法虽然运行效果良好,但其反应温度极高:SCR方法反应温度在300℃以上,即使是中低温催化剂其反应温度也在160~300℃;SNCR法的反应温度高达800℃以上很难直接运用于钢铁烧结低温烟气脱硝领域。由此研究出了利用臭氧等强氧化剂与湿法脱硫相结合的高级氧化脱硝技术。该方法在150℃以下的温度区间都有极高的反应性,适合应用于低温烟气脱硝领域。

2 臭氧高级氧化脱硝技术

臭氧高级氧化脱硝技术利用臭氧的强氧化性,将烟气中的多种污染物氧化为SO₃、HgO和NO₂、N₂O₃、N₂O₅等易溶于水的物质,然后在脱硫塔中被脱硫浆液吸收脱除。

该技术主要包含冷却系统、发生系统、混合反应系统和脱除反应系统四大部分。工艺流程为:

(1)厂内氧气经过臭氧发生器,在高压高频电源放电作用下,产生臭氧气体;(2)产生的臭氧经混合分布系统后自脱硫系统入口烟道段喷入;(3)臭氧经分布器均布后与烧结烟气中污染物质在脱硫塔前烟道中发生氧化反应,烟气中的NO_x

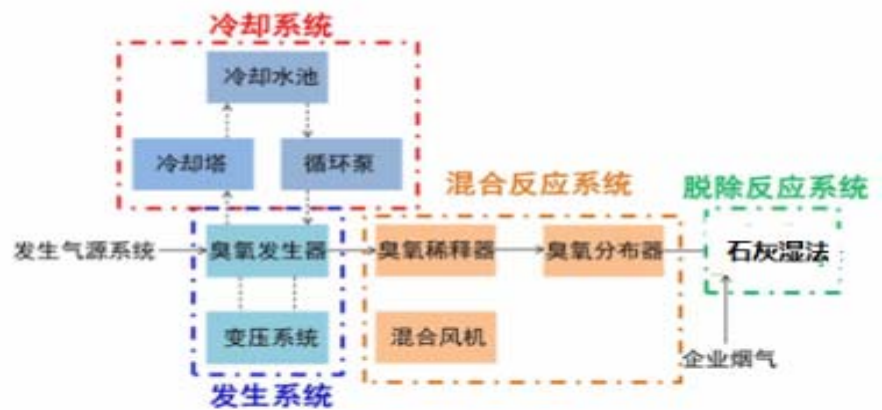


图1 工艺流程图

表1 常用烟气脱硝方法比较

脱硝工艺	SNCR	SCR	低温 SCR	臭氧高级氧化法
脱硝效率	40%~60%	60%~90%	60%~90%	90%
还原/氧化剂	NH ₃ 或 尿素	NH ₃ 或 尿素	NH ₃ 或 尿素	O ₃ /氧自由基/羟基自由基
反应温度	800~1200℃	300~400℃	160~300℃	~150℃
催化剂	不使用催化剂	TiO ₂ , V ₂ O ₅ /WO ₃ 的全尺寸催化剂	基材 TiO ₂ , V ₂ O ₅ /WO ₃ 的全尺寸催化剂	不使用催化剂
NH ₃ 逃逸	10~15ppm	<3ppm	3~10ppm	无
改造内容	在炉膛示意温度窗位置安装 SNCR 喷枪, 新建脱硝剂制备储存站	新建脱硝剂制备储存站; 改造省煤器和空预器间的部分锅炉本体烟道; 安装 SCR 反应器的进出口烟道; 设置 SCR 脱硝反应器	新建脱硝剂制备储存站; 改造省煤器和空预器间的部分锅炉本体烟道; 安装 SCR 反应器的进出口烟道; 设置 SCR 脱硝反应器	脱硫塔入口烟道上安装一段氧化段
对锅炉空预器的影响	与 SO ₃ 反应易形成 NH ₄ HSO ₄ 造成堵塞或腐蚀	低温时 SO ₃ 反应易形成 NH ₄ HSO ₄ 造成堵塞或腐蚀	低温时 SO ₃ 反应易形成 NH ₄ HSO ₄ 造成堵塞或腐蚀	无影响

氧化为高价态的NO_x (主要为NO₂或N₂O₅)；(4)高价态的NO_x与SO₂等其他酸性气体在脱硫吸收塔中与钙基吸收剂接触，发生物理、化学反应，生成硫酸钙、亚硫酸钙、硝酸钙及亚硝酸钙等；(5)生成的亚硫酸钙和亚硝酸钙等经曝气装置氧化为硫酸钙和硝酸钙；(6)经吸收塔脱硫脱硝后净烟气由烟囱排入大气。

3 烟气脱硝方法对比

目前主要的烟气脱硝方法有选择性非催化还原(SNCR)法、选择性催化还原(SCR)法、低氮燃烧技术、电子束照射法、高级氧化法等。其中，选择性非催化还原(SNCR)法、选择性催化还原(SCR)法、高级氧化法等技术已商业化，被广泛的应用。这几种技术的特点见表1：

根据上述对比可知：SNCR技术需要很高的反应温度，烧结烟气温度一般在110℃~150℃之间，升温到800℃需要消耗大量热量，运行成本太高，不经济，因此SNCR也不适用于烧结机烟气脱硝。SCR脱硝工艺也需要较高的温度，运用于钢厂烧结烟气脱硝，运行费用较高，虽然现在有研究机构研究的中低温催化剂可在160℃~300℃温度范围内脱硝，但目前在钢铁烧结行业烟气脱硝运用案例很少，且催化剂中毒问题和使用寿命未得到验证；臭氧高级氧化技术可直接利用原有的设备，不需要对烟气进行升温，改造较容易，施工周期较短。

4 臭氧高级氧化脱硝与SCR脱硝方法运行费用比较

由于钢铁烧结烟气温度较低，采用SCR脱硝技术需要对烟气进行升温，能耗较高。经计算臭氧高级氧化脱硝技术的运行费用低于SCR脱硝技术，且高级氧化脱硝技术运行费用随NO_x进口浓度降低而显著下降。在烟气低温脱硝领域，高级氧化脱硝技术更具有优势。具体运行费用比较见表2。

由上表可知：(1)当入口NO_x浓度一定的情况下，SCR脱硝技术比臭氧高级氧化脱硝技术运行费用高。(2)当入口NO_x浓度降低时，SCR的运行费用降低不明显。这主要是因为烟气升温费用高且不随入口NO_x浓度变化而变化。(3)臭氧高

续表 1

燃料的影响	无影响	灰分会磨耗催化剂，碱金属氧化物会是催化剂致化。AS, S等会是催化剂失活，煤的灰分越高，催化剂的寿命越短	灰分会磨耗催化剂，碱金属氧化物会是催化剂致化。AS, S等会是催化剂失活，煤的灰分越高，催化剂的寿命越短，该催化剂需要在低硫的条件下运行	无影响
对系统压力损失的影响	没有压损	催化剂会造成压力损失	催化剂会造成压力损失	无影响
运行费用	小，主要运行耗为SNCR部分脱硝剂，设备电耗	大，主要运行费用为脱硝剂、催化剂、烟气加热费用、设备电耗	大，主要运行费用为脱硝剂、催化剂、烟气加热费用和设备电耗	大，主要运行费用为O ₃ 发生器电耗
应用业绩	较少	多	较少	较少
改造难度	较容易	较困难	较困难	较容易
施工周期	较短	较长	较长	较短

表2 SCR脱硝技术与高级氧化脱硝技术运行费用比较

脱硝方法	费用名称	(320Kg) NO _x 进口 300mg/Nm ³ 出口 100mg/Nm ³	(240Kg)NO _x 进口 250mg/Nm ³ 出口 100mg/Nm ³	备注
		成本(万元)	成本(万元)	
臭氧氧化脱硝	臭氧发生器电耗	1254.4 (0.7元/KWh)	940.8 (0.7元/KWh)	注：在脱硫吸收塔中，高价态的NO _x 与SO ₂ 等其他酸性气体一并与吸收剂接触，故脱硝中还需要增加后续吸收剂的费用。
	其它附属设备电耗	84 (0.7元/KWh)	52 (0.7元/KWh)	
	氧气	921.6 (0.45元/Nm ³)	691.2 (0.45元/Nm ³)	
	水	12(0.5元/m ³)	9.6(0.5元/m ³)	
	增加石灰	65 (350元/t)	50 (350元/t)	
	合计	2337	1743.6	
SCR脱硝技术	烟气升温费用	2361 (6.5元/吨矿)	2361 (6.5元/吨矿)	注：烟气升温采用煤气加热方式。(烟气温度约120℃升温至300℃)
	脱硝费用	1456 (6.5元/KgNO _x)	1092 (6.5元/KgNO _x)	
	合计	3817	3453	

注：以年运行时间以8000h计，风量为140000Nm³/h，NO_x出口浓度100mg/Nm³计，每小时产矿454t(1.09万t/d)计。

级氧化脱硝技术运行费用随着入口NO_x浓度的降低，有明显降低。这是因为该技术高运行费用主要是制臭氧电耗高导致。但随着入口NO_x浓度降低臭氧需求量降低，产生臭氧的电耗随之降低。

5 结论

(1)臭氧由于其极强的氧化性和对氮氧化物极强的选择性，可快速将烟气中的污染物氧化成易溶于水的物质，从而被脱硫浆液吸收，脱硝效率可达90%以上。(2)臭氧高级氧化脱硝技术可利用原有设施，不影响原有设备性能，改造简单，施工周期短。(3)采用模块化板式臭氧发生器，可根据烟气中NO_x浓度实时调节O₃产量，实现最优的O₃/NO_x摩尔比。(4)当烟气中NO_x浓度降低时，O₃需要量降低，运行费用随之降低。(5)虽然制臭氧的电

耗较高，但相对于升高烟气温度而言，其运行费用还是相对较低。

综上所述，臭氧高级氧化脱硝技术运用于低温烟气脱硝领域是具有较大优势的。

[参考文献]

[1]马双忱,苏敏,马京香.臭氧同时脱硫脱硝技术研究进展[J].中国环保产业,2009,(4):29-34.
[2]魏林生,周俊虎,王智化,等.臭氧氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝的研究——石灰石浆液吸收特性理论分析[J].动力工程,2008,28(1):112-116.
[3]王智化,周俊虎,温正城.利用臭氧同时脱硫脱硝过程中NO的氧化机理研究[J].浙江大学学报(工学版),2007,41(5):765-769.