

基于 O_3/H_2O_2 氧化的烟气 SO_2/NO_x 资源化路径研究

饶卓

神木职业技术学院, 中国·陕西 榆林 719300

摘要: 在全球工业化进程不断加快的背景下, 化石燃料大规模燃烧, 导致烟气里二氧化硫也就是 SO_2 以及氮氧化物即 NO_x 的排放量持续升高, 因为这些排放所引发的酸雨、雾霾以及光化学烟雾等一系列环境问题, 对生态平衡以及人类健康造成了严重威胁, 本研究依靠 O_3/H_2O_2 氧化技术, 全面深入地剖析烟气中 SO_2/NO_x 实现资源化转化的关键路径, 想要打破传统污染物治理“末端控制”这种思维模式, 打造出一种把污染物高效脱除和资源回收利用结合在一起的绿色技术体系。

关键词: O_3/H_2O_2 氧化; 烟气 SO_2/NO_x ; 资源化; 路径

Research on the Resource Path of Flue Gas SO_2/NO_x based on O_3/H_2O_2 Oxidation

Zhuo Rao

Shenmu Vocational and Technical College, Yulin, Shaanxi, 719300, China

Abstract: Against the backdrop of accelerating global industrialization, the large-scale combustion of fossil fuels has led to a continuous increase in the emissions of sulfur dioxide (SO_2) and nitrogen oxides (NO_x) in flue gas. These emissions have caused a series of environmental problems such as acid rain, haze, and photochemical smog, posing a serious threat to ecological balance and human health. This study relies on O_3/H_2O_2 oxidation technology to comprehensively and deeply analyze the key path of SO_2/NO_x resource transformation in flue gas, aiming to break the traditional “end of pipe control” model of pollutant treatment and create a green technology system that combines efficient pollutant removal and resource recycling.

Keywords: O_3/H_2O_2 oxidation; flue gas SO_2/NO_x ; recycling; path

0 前言

随着人们的环保意识逐渐增强和国家政策的调整, 化工生产企业迫切需要改变以往单纯、片面追求规模效益的模式, 采取有效措施减少污染物排放, 甚至将污染物转化为可利用的资源, 把烟气里的 SO_2 和 NO_x 转变为有高附加值化学品的资源化技术, 已然成为当下大气污染控制领域研究的热门方向, 臭氧也就是 O_3 以及过氧化氢即 H_2O_2 , 作为环境友好型的强氧化剂, 它们所形成的组合体系 O_3/H_2O_2 呈现出独特的协同氧化优势, O_3 可把低价态的 NO 迅速氧化成容易溶解于水的高价态氮氧化物, H_2O_2 凭借羟基自由基也就是 $\cdot OH$ 的强氧化性, 可高效地氧化 SO_2 以及 O_3 氧化之后的产物, 为污染物的资源化利用营造出条件。

1 O_3/H_2O_2 氧化的烟气 SO_2/NO_x 资源化概述

采用 O_3/H_2O_2 氧化实现烟气 SO_2/NO_x 的资源化, 是利用臭氧 (O_3) 和过氧化氢 (H_2O_2) 展现出的强氧化性, 把烟气里难处理的二氧化硫 (SO_2)、氮氧化物 (NO_x) 氧化成高价态化合物, 进而转化为存在经济价值产品的阶段。 O_3 可迅速把难溶性的 NO 氧化为 NO_2 、 N_2O_5 等高价态氮氧化物, H_2O_2 还能对其进行进一步氧化与吸收, 同时把 SO_2 氧化成 SO_3 , 经氧化后的产物跟碱性吸收剂 (如氨水、石灰石浆液) 发生化学反应, 得到硫酸铵、硝酸铵等工业所需肥

料, 又或是像硫酸钙一样的建筑材料原料^[1]。该技术冲破传统烟气治理“末端减排”的模式, 在降低环境污染之际实现经济收益, 为烟气治理奉上绿色循环新思路^[1]。

2 O_3/H_2O_2 氧化的烟气 SO_2/NO_x 资源化中的作用

2.1 强化氧化能力, 拓宽污染物氧化范围

当单独使用 O_3 和 H_2O_2 时, 它们虽然有一定程度的氧化能力, 然而在处理烟气里复杂的 SO_2 和 NO_x 时呈现出了局限性, 不过 O_3/H_2O_2 组合体系可产生协同效应, 提高氧化能力, O_3 拥有较高的氧化还原电位, 数值为 2.07V, 它可以把难溶于水且化学性质稳定的低价态 NO 快速氧化成 NO_2 、 N_2O_5 等高价态氮氧化物, 其中 NO_2 在水中的溶解度比 NO 有了很大提高, 这为后续的吸收转化创造了条件。 H_2O_2 在特定状况下会分解产生有很强氧化性的羟基自由基, 其氧化还原电位达到 2.80V, 是自然界中氧化性较强的物质之一, $\cdot OH$ 可与 SO_2 迅速发生反应, 将其氧化成 SO_3 , 接着与水结合形成硫酸, $\cdot OH$ 还可氧化 O_3 没有完全氧化的氮氧化物, 扩大了对 SO_2 和 NO_x 的氧化范围, 让更多污染物实现转化, 为资源化利用打下基础。

2.2 提高反应效率, 缩短资源化反应时间

O_3/H_2O_2 氧化体系可有效提升烟气 SO_2/NO_x 资源化

过程中的反应效率,一方面, O_3 和 H_2O_2 所产生的自由基具有很强的活性,可迅速与 SO_2 和 NO_x 分子产生碰撞并发生反应,就拿 $\cdot OH$ 来说,它与 SO_2 的反应速率常数高达($1.4 \times 10^{10} L \cdot mol^{-1}$),在极短的时间内就可完成大量 SO_2 的氧化。另一方面,该体系中的自由基反应属于链式反应,一个自由基引发反应之后会生成多个新的自由基,持续推动反应的进行,在 NO 的氧化过程中, O_3 首先把 NO 氧化为 NO_2 , NO_2 与 $\cdot OH$ 反应生成 HNO_3 以及新的自由基,新自由基又会继续参与其他反应,这种链式反应机制极大地加快了反应进程^[2]。在实际的工业应用当中,运用 O_3/H_2O_2 氧化体系来处理烟气,和传统单一氧化剂处理方式相比,可把 SO_2 和 NO_x 转化为目标产物的反应时间缩短30%~50%,提高了资源化处理的效率,降低了设备的运行成本以及占地面积。

2.3 促进资源化产物生成,提升资源回收价值

O_3/H_2O_2 氧化体系可以促使 SO_2 和 NO_x 转变为有高附加值的资源化产物, SO_2 被氧化之后生成的 SO_3 会和水结合形成硫酸,硫酸是化工、化肥等行业的关键原料,可用来生产磷肥、硫酸铵等产品, NO_x 在 O_3/H_2O_2 体系的作用下,最终可转化为硝酸或者硝酸盐,硝酸是关键的化工原料,在染料、医药、军工等领域有着广泛应用,硝酸盐可以作为优质氮肥用于农业生产,比如硝酸铵、硝酸钙等。凭借精准控制氧化反应条件,还可调节产物的种类和比例,契合不同行业对资源化产物的需求,创造了可观的经济效益,实现了污染物从“废物”到“资源”的转变。只要在经济合理距离内有相关低浓度烟气企业,并能与其达成长期的物料供应和脱硫产品回收协议,推广该技术势必会产生良好的经济、社会和环境效益。

2.4 减少二次污染,实现绿色资源化

对比传统的烟气脱硫脱硝技术, O_3/H_2O_2 氧化体系在实现烟气 SO_2/NO_x 资源化进程里,能切实减少二次污染,传统的石灰石—石膏法会生成大量脱硫石膏废渣,要是处理不妥当会致使土壤和水体污染,选择性催化还原法所用催化剂在失效后若处置不合理,同样会引发重金属污染等问题。而 O_3 和 H_2O_2 自身属于环境友好型氧化剂,其反应产物主要是硫酸、硝酸等可回收利用的化学品,不会产生难以处理的废渣、废液或者有害气体,就算有少量未反应的 O_3 ,也会在常温下自行分解成氧气,不会给环境带来负面影响,并且该体系在资源化过程中无需添加大量化学药剂,从源头降低了二次污染的风险,契合绿色化学和可持续发展的理念,为烟气污染物的绿色资源化处理给予了可靠的技术路径。

3 基于 O_3/H_2O_2 氧化的烟气 SO_2/NO_x 资源化建议

在当下环保要求变得日益严格且资源回收需求持续增长的大环境背景状况下,基于 O_3/H_2O_2 氧化方式的烟气

SO_2/NO_x 资源化技术逐渐成为研究的热门焦点,凭借下述五条有关键意义的路径,可以对该技术体系给予优化,实现污染物可高效脱除以及资源可以高值化利用这两个方面的双重目标。

3.1 优化反应条件,提升氧化效率与选择性

精准调控反应条件是提升 O_3/H_2O_2 氧化体系性能的关键所在,像温度、pH值、 O_3/H_2O_2 投加比例以及反应时间等参数,对自由基生成效率、污染物氧化速率以及产物分布都有着一定影响,研究显示,当温度处于 $40^\circ C \sim 60^\circ C$ 时, O_3 分解产生自由基的速率与稳定性能达到较好的平衡状态,此时 NO 的氧化率可提升至95%以上,体系的pH值保持在8~10的弱碱性环境,可 O_3 分解产生超氧阴离子自由基和羟基自由基,促进 SO_2 和 NO_x 的氧化反应。而且借助动态监测烟气中 SO_2 和 NO_x 的浓度,实时调整 O_3/H_2O_2 的投加比例,可避免氧化剂出现浪费的情况,又可防止因氧化剂不足致使氧化不彻底,在某钢铁厂的烟气处理项目当中,采用智能控制系统动态调节反应条件,导致 O_3 和 H_2O_2 的用量分别降低了20%和15%,同时保证 SO_2 和 NO_x 的氧化效率稳定在90%以上^[3]。另外针对不同的烟气成分与处理需求,研究选择性氧化路径,比如凭借添加特定的助剂,优先把 NO 氧化为 N_2O_x ,减少 NO_2 的生成,以此提高硝酸的产率与纯度,实现氧化过程的高效与精准控制。

3.2 创新吸收体系,增强产物捕获与转化能力

传统吸收剂用于处理 O_3/H_2O_2 氧化后的烟气产物时,会出现吸收效率比较低、容易饱和以及再生险阻等状况,开发新型吸收体系是实现资源化的关键步骤,采用碱性复合吸收剂,像氨水和氢氧化钠混合溶液,借助氨水对 H_2SO_4 和 HNO_3 较强的吸收能力,以及氢氧化钠对溶液pH值的缓冲作用,可提升吸收容量与稳定性。离子液体作为一种新型吸收剂,因有蒸汽压低、热稳定性良好、可设计性较强等优点,在烟气产物吸收领域呈现出巨大潜力,比如基于咪唑类离子液体的吸收体系,对 H_2SO_4 和 HNO_3 的吸收效率分别能达到98%和96%,并且依靠简单的加热或者减压处理,离子液体就能再生循环使用,有效降低运行成本。构建气—液—固三相吸收体系,引入多孔吸附材料,可以增加气液接触面积,还可对氧化产物进行预富集,提高吸收效率与产物浓度,为后续分离工艺营造有利条件。

3.3 改进分离工艺,实现资源化产物高纯度提取

氧化产物要实现高效分离与提纯,这是获取高附加值资源化产品的关键步骤,传统的蒸发结晶以及萃取等方法,存在能耗较高、分离效果欠佳等情况,膜分离技术因有高效、节能以及操作简便等优点,成为分离领域的研究重点内容,运用纳滤膜处理氧化产物溶液,可有效分离 H_2SO_4 和 HNO_3 ,截留率分别达到95%以及92%,实现溶液的浓缩,降低后续蒸发结晶所需的能耗。另外色谱分离技术借助选择适宜的固定相和流动相,可实现对复杂产物体系的精准分

离,像利用离子交换色谱分离硫酸铵和硝酸铵,纯度可达到99%以上,把多种分离技术进行耦合,如膜分离-色谱分离-结晶的联合工艺,可充分发挥各技术的优势,提升分离效率与产品质量。在某化工园区的烟气资源化项目当中,采用该联合工艺,生产出的硫酸铵和硝酸铵产品达到工业一级标准,产品附加值得到提升。

3.4 开发催化材料,强化自由基生成与反应速率

引入催化剂可降低反应活化能,促使 O_3 和 H_2O_2 分解产生自由基,提高反应速率,常用的催化剂包括过渡金属氧化物及其复合材料,研究显示,把 MnO_2 与石墨烯复合制成的催化剂,比表面积有加重,活性位点也增多,在 O_3/H_2O_2 体系里,能让 $\cdot OH$ 的生成速率提高3倍多,还可使 SO_2 和 NO_x 的氧化时间缩短40%。负载型催化剂,像把金属活性组分负载在多孔载体上,可提高催化剂的稳定性以及重复使用性能,借助掺杂改性、纳米化等技术手段,优化催化材料的结构和性能,如在 Fe_2O_3 中掺杂Ce元素,可提高催化剂的储氧能力与氧化还原性能,提高对 NO_x 的氧化效率,开发高效、稳定且低成本的催化材料,探索其与 O_3/H_2O_2 体系的协同作用机制,会为烟气资源化技术的工业化应用提供有力支持。

3.5 拓展应用场景,推动技术多元化与产业化

O_3/H_2O_2 氧化的烟气 SO_2/NO_x 资源化技术不能只限于传统燃煤电厂,要朝着更多领域延伸,像钢铁、水泥、玻璃等行业,它们的烟气成分繁杂,污染物浓度高,此技术经过适应性改进后,也有着广阔的应用前景,如在玻璃熔炉烟气处理方面,针对其温度高、粉尘多的特性,研发出耐高温、抗粉尘的 O_3/H_2O_2 反应装置与吸收系统,顺利实现了 SO_2 和 NO_x 的资源化处理。把该技术和其他环保技术整合起来,构建综合烟气治理系统,可提升处理效率,减少投资与运行成本^[4]。另外探索资源化产物的多样应用,除了生产化肥和化

工原料,硫酸铵还可以用于制备电池材料前驱体,硝酸铵可用于无烟火药等高端领域,提高产品附加值,提高技术的市场竞争力,借助产学研合作,开展中试与工业化示范项目,解决技术在实际应用中碰到的问题,推进该技术的产业化进程,实现环境效益与经济效益的双赢。

4 结语

综上所述, O_3/H_2O_2 氧化的烟气 SO_2/NO_x 资源化技术是一种绿色、低成本的脱硫技术,可高效脱除烟气中低浓度二氧化硫,同时实现矿渣的资源化利用,在对反应条件进行优化、吸收分离工艺等多路径探索创新后,已经显示出较大潜力,加强自由基反应机制研究,突破催化材料和产物分离技术瓶颈,有希望构建高效、绿色、经济的全链条资源化体系,未来随着技术持续完善和跨行业应用拓展,这项技术能有效减轻大气污染压力,还会推动工业烟气治理从“污染控制”转变为“资源循环”,为实现“双碳”目标与可持续发展提供关键技术支持,促进工业与生态环境和谐共生。

参考文献:

- [1] 李东阳.富氧燃煤烟气关键组分(NO_x 和 SO_2)对煤基质理化性质及其 CO_2 吸附性能影响研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.
- [2] 刘臣. $SO_2/NO_x/CO_x$ 在铁矿石烟气循环烧结过程中的行为研究[D].长沙:中南大学,2022.
- [3] 王艳灵.新型BTF-ABR集成系统去除烟气中 NO_x 和 SO_2 的研究[D].广州:华南理工大学,2023.
- [4] 黄云,彭虹艳,富经纬,等.微藻光合减排燃煤电厂烟气 CO_2 及资源化利用研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(9):14-16.

作者简介:饶卓(1996-),女,中国陕西城固人,专任教师、助教,从事大气污染、大气环境监测、脱硫脱硝等研究。