

NaClO₂液相同时脱硫脱硝技术及工程应用分析

范 华

北方工业大学 北京 石景山 100043

【摘 要】 燃煤烟气中 SO₂与 NO_x协同治理是大气污染控制领域的核心需求，NaClO₂（亚氯酸钠）液相氧化吸收法因氧化效率高、工艺简洁、协同脱除效果好等优势，成为同时脱硫脱硝的主流技术之一。本文系统阐述 NaClO₂液相同时脱硫脱硝的反应机理，分析吸收剂浓度、溶液 pH、反应温度、烟气组分等关键参数对脱除效率的影响，介绍喷淋塔、鼓泡反应器等核心工艺设备选型；结合中试与工业案例，评估技术经济性与应用瓶颈，提出工艺优化与二次污染控制对策。研究可为该技术的工程推广与超低排放改造提供技术支撑。

【关键词】 NaClO₂；液相氧化；同时脱硫脱硝；反应机理；工艺参数；工程应用

1 引言

煤炭燃烧产生的 SO₂与 NO_x是酸雨、光化学烟雾的主要诱因，严重威胁生态环境与人体健康。传统烟气治理多采用“脱硫 + 脱硝”分步工艺（如石灰石 - 石膏法 + SCR），存在投资成本高、占地面积大、系统复杂等问题。液相氧化同时脱硫脱硝技术通过单一吸收剂同步脱除 SO₂与 NO_x，可大幅简化工艺流程、降低运行成本，成为烟气净化技术的研究热点。

NaClO₂作为高效氯系氧化剂，在水溶液中可生成 HClO₂、ClO₂等活性物种，能将难溶于水的 NO 氧化为高价态氮氧化物（NO₂、HNO₃等），同时将 SO₂氧化为 SO₄²⁻，实现硫硝污染物协同脱除。该技术具有脱硫效率接近 100%、脱硝效率 80%~95%、反应条件温和等特点，适用于燃煤电厂、工业锅炉、陶瓷窑炉等烟气治理场景。

本文从反应机理、工艺参数影响、核心设备、工程应用及优化方向五个方面，系统分析 NaClO₂液相同时脱硫脱硝技术，为其工业化应用提供参考。

2 NaClO₂液相同时脱硫脱硝反应机理

NaClO₂液相脱硫脱硝为氧化 - 吸收 - 中和耦合过程，核心是利用 NaClO₂的强氧化性将气态污染物转化为易溶于水的离子态物质，再通过碱液中和实现稳定脱除。

2.1 脱硫反应机理

SO₂易溶于水生成 H₂SO₃，NaClO₂将 H₂SO₃氧化为 H₂SO₄，后续与碱液（NaOH）中和生成稳定盐类，反应方程式如下：

（1）氧化反应：
$$\text{SO}_2 + \text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$$

（2）中和反应：
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

2.2 脱硝反应机理

烟气中 NO_x以 NO 为主（占比>90%），NO 难溶于水，需经

NaClO₂氧化为高价态氮氧化物后才能被吸收。酸性条件下 NaClO₂活性最强，可将 NO 快速氧化为 HNO₃，反应方程式如下：

（1）氧化反应：
$$\text{NO} + 3\text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + 3\text{NaCl}$$

（2）中和反应：
$$\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

2.3 协同脱除效应

SO₂的存在可促进 NO_x脱除，原因是 SO₂优先与 NaClO₂反应生成 SO₃²⁻，SO₃²⁻与 NO₂发生自由基交换反应，加速 NO_x吸收，使脱硝效率提升 10%~30%。同时，NO 氧化产物可增强溶液氧化性，间接提高脱硫效率，形成正向协同效应。

3 关键工艺参数对脱除效率的影响

NaClO₂液相脱硫脱硝效率受吸收剂浓度、溶液 pH、反应温度、液气比、烟气组分等参数显著影响，需通过参数优化实现高效稳定运行。

3.1 NaClO₂浓度

NaClO₂浓度直接决定氧化能力，浓度过低则氧化不充分，脱硝效率下降；浓度过高易导致药剂浪费、成本增加，且可能生成过量 ClO₂引发二次污染。

（1）实验数据显示：NaClO₂质量浓度为 3~5 g/L 时，脱硫率稳定在 98%~100%，脱硝率达 85%~95%；浓度<2 g/L 时，脱硝率降至 60% 以下；浓度>6 g/L 时，脱硝效率提升趋于平缓。

（2）工程推荐：工业应用中 NaClO₂浓度控制为 4 g/L，兼顾脱除效率与经济性。

3.2 溶液 pH 值

pH 值影响 NaClO₂活性物种分布：酸性条件（pH=3~5）下，NaClO₂主要分解为 HClO₂和 ClO₂，氧化活性最强；中性或碱性条件下，活性物种减少，氧化能力显著下降。

(1) 实验数据: pH=5 时, 脱硝效率最高 (95%); pH=7 时, 脱硝效率降至 70%; pH=9 时, 脱硝效率不足 50%。

(2) 工程推荐: 溶液初始 pH 控制为 4~5, 反应过程中通过碱液微调, 避免 pH 过高或过低。

3.3 反应温度

温度影响反应速率与活性物种稳定性: 温度过低, 反应速率慢, 氧化不充分; 温度过高, ClO_2 挥发加剧, 活性物种分解加快, 脱除效率下降。

(1) 实验数据: 温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 时, 脱硫脱硝效率最优 (脱硫率 100%, 脱硝率 90% 以上); 温度 $>70^\circ\text{C}$ 时, 脱硝效率降至 75% 以下。

(2) 工程推荐: 反应温度控制为 50°C , 匹配锅炉烟气余热, 无需额外加热。

3.4 液气比

液气比 (L/G) 决定气液接触面积, 液气比过低, 气液接触不充分, 脱除效率下降; 液气比过高, 能耗增加, 易导致烟气带液。

(1) 实验数据: 液气比为 $8\sim 10\text{ L/m}^3$ 时, 脱除效率稳定; 液气比 $<5\text{ L/m}^3$ 时, 脱硝效率降至 70% 以下。

(2) 工程推荐: 工业喷淋塔液气比控制为 9 L/m^3 , 确保气液充分接触。

3.5 烟气组分

(1) SO_2 浓度: SO_2 浓度升高, 协同效应增强, 脱硝效率提升; 但 SO_2 浓度过高会消耗大量 NaClO_2 , 需适当提高药剂浓度。

(2) 含氧量: 烟气含氧量 $>5\%$ 时, 可促进 NO 氧化, 提高脱硝效率; 缺氧环境下, 氧化反应受阻, 脱硝效率下降。

表 1 关键工艺参数优化范围及脱除效率

工艺参数	优化范围	脱硫率 (%)	脱硝率 (%)
NaClO_2 浓度	$3\sim 5\text{ g/L}$	$98\sim 100$	$85\sim 95$
溶液 pH	$4\sim 5$	$99\sim 100$	$90\sim 95$
反应温度	$40\sim 60^\circ\text{C}$	$98\sim 100$	$88\sim 93$
液气比	$8\sim 10\text{ L/m}^3$	$99\sim 100$	$87\sim 92$

4 核心工艺与设备选型

4.1 工艺流程

NaClO_2 液相同时脱硫脱硝工艺采用氧化吸收 + 碱液中和两段式流程, 核心步骤如下:

(1) 烟气预处理: 锅炉烟气经除尘后, 进入喷淋塔, 去除粉尘杂质, 避免堵塞喷嘴。

(2) 氧化吸收: 预处理后烟气进入喷淋塔, 与 NaClO_2 吸收液逆流接触, SO_2 与 NO_x 被氧化吸收。

(3) 碱液中和: 氧化后的酸性溶液进入中和池, 与 NaOH 溶

液反应, 生成稳定盐类。

(4) 尾气排放: 净化后烟气经除雾器去除液滴, 达标排放。

(5) 副产物处理: 中和后溶液经沉淀、过滤, 回收盐类 (硫酸钠、硝酸钠), 实现资源化利用。

4.2 核心设备选型

4.2.1 喷淋塔

喷淋塔为工业应用主流设备, 具有结构简单、传质效率高、运行稳定等特点。塔内设置多层喷嘴, 吸收液雾化后与烟气逆流接触, 气液接触时间 $\geq 2\text{ s}$, 确保氧化吸收充分。材质选用 PP 或玻璃钢, 耐酸碱腐蚀, 使用寿命长。

4.2.2 鼓泡反应器

鼓泡反应器适用于小流量、高浓度烟气, 通过烟气鼓泡穿过吸收液层, 实现气液接触。具有结构紧凑、脱除效率高 (脱硝率可达 95%) 等特点, 但阻力较大, 能耗较高, 多用于中试或小型工业装置。

4.2.3 除雾器

安装于喷淋塔顶部, 采用折流板或丝网结构, 去除烟气中夹带的液滴, 避免药剂损失与烟气带液, 除雾效率 $\geq 99\%$ 。

5 工程应用案例分析

5.1 中试案例 (40 t/h 锅炉)

某工业锅炉 (40 t/h) 烟气参数: SO_2 浓度 180 mg/m^3 、 NO_x 浓度 450 mg/m^3 、烟气温度 150°C , 采用 NaClO_2 液相脱硫脱硝中试装置。

(1) 工艺参数: NaClO_2 浓度 4 g/L 、pH=5、反应温度 50°C 、液气比 9 L/m^3 。

(2) 运行效果: 脱硫率 99.7%、脱硝率 70.9%, 尾气 SO_2 浓度 $<2\text{ mg/m}^3$, NO_x 浓度 188.9 mg/m^3 , 满足超低排放要求。

(3) 成本分析: 药剂成本约 0.8 元/m^3 烟气, 较 “石灰石 - 石膏 + SCR” 工艺降低 40%。

5.2 工业案例 (400 MW 燃煤机组)

某 400 MW 褐煤燃煤机组, 在原有 FGD (烟气脱硫) 系统基础上, 增设 NaClO_2 喷射装置, 实现硫硝协同脱除。

(1) 工艺参数: NaClO_2 喷射浓度 5 g/L 、pH=4.5、反应温度 55°C 。

(2) 运行效果: 脱硫率维持 99% 以上, 脱硝率从 30% 提升至 85%, 同时脱除 Hg^0 (脱汞率 70%), 实现多污染物协同控制。

(3) 优势: 无需改造原有脱硫系统, 投资成本低 (仅为 SCR 工艺的 1/3), 占地面积小, 适合现役机组超低排放改造。

5.3 技术优势与瓶颈

5.3.1 技术优势

(1) 协同脱除效率高: 脱硫率接近 100%, 脱硝率 80%~95%, 可同步脱除 Hg^0 , 满足超低排放要求。

(2) 工艺简洁: 单一吸收剂同步脱除硫硝, 无需分步处理, 设备投资与运行成本低。

(3) 适用范围广: 适用于燃煤电厂、工业锅炉、陶瓷窑炉等不同烟气场景, 尤其适合现役机组改造。

5.3.2 技术瓶颈

(1) 药剂成本较高: NaClO_2 价格昂贵, 高浓度运行时药剂成本占比超 60%。

(2) 二次污染风险: 酸性条件下易生成 ClO_2 气体, 挥发后造成二次污染; 副产物含氯盐, 需妥善处理。

(3) 脱硝效率稳定性: 烟气负荷波动时, 气液接触时间不足, 脱硝效率易下降。

6 工艺优化与二次污染控制

6.1 工艺优化措施

6.1.1 复合吸收剂开发

添加尿素、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaClO 等助剂, 降低 NaClO_2 用量, 提高脱硝效率。例如: NaClO_2 / 尿素复合吸收剂 (NaClO_2 浓度 4 mmol/L、尿素浓度 0.5 mol/L), 脱硝率可达 92%, 药剂成本降低 30%。

6.1.2 反应设备强化

采用喷射环流反应器、超声雾化喷淋塔等新型设备, 强化气液传质, 缩短反应时间, 降低药剂消耗。例如: 喷射环流反应器可使脱硝效率提升 10%, 液气比降低 20%。

6.1.3 运行参数智能调控

基于烟气在线监测数据, 建立 pH、温度、药剂浓度闭环控制系统, 根据烟气负荷波动实时调整参数, 确保脱除效率稳定。

6.2 二次污染控制

(1) ClO_2 挥发控制: 严格控制溶液 $\text{pH} \geq 4$, 降低 ClO_2 生成量; 在喷淋塔顶部设置活性炭吸附装置, 吸附挥发的 ClO_2 , 避免二次污染。

(2) 副产物资源化利用: 中和后溶液经浓缩、结晶, 回收硫酸钠、硝酸钠, 作为化工原料; 含氯盐废水经处理达标后排放, 或用于烟气脱硫补水, 实现水资源循环利用。

7 结论与展望

7.1 结论

(1) NaClO_2 液相同时脱硫脱硝通过氧化 - 吸收 - 中和耦合反应, 实现 SO_2 与 NO_x 协同脱除, SO_2 与 NO_x 存在正向协同效应, 可显著提升脱硝效率。

(2) 关键工艺参数优化范围: NaClO_2 浓度 3~5 g/L、 $\text{pH}=4\sim 5$ 、温度 40~60℃、液气比 8~10 L/ m^3 , 此条件下脱硫率 98%~100%、脱硝率 85%~95%。

(3) 喷淋塔为工业主流设备, 工艺简洁、运行稳定; 中试与工业案例表明, 该技术投资成本低、脱除效率高, 适合现役机组超低排放改造。

(4) 技术瓶颈主要为药剂成本高、 ClO_2 挥发、副产物处理, 通过复合吸收剂开发、设备强化、智能调控可有效解决。

7.2 展望

未来研究重点集中在:

(1) 低成本复合吸收剂研发, 进一步降低药剂成本;
(2) 新型高效反应器开发, 强化气液传质, 提升脱除效率;
(3) 多污染物协同控制技术集成, 同步脱除 SO_2 、 NO_x 、 Hg^0 、粉尘;

(4) 副产物高值化利用技术研究, 实现资源循环利用, 推动技术绿色可持续发展。

参考文献:

- [1] 钱真, 姚琬颖, 刘国辉, 等. 氯系氧化剂在烟气脱硫脱硝脱汞中的研究进展 [J]. 化工环保, 2021, 41 (6): 688-693.
- [2] 赵毅, 郭天祥, 刘凤, 等. 复合吸收剂液相同时脱硫脱硝特性研究 [J]. 中国科学: 技术科学, 2011, 41 (12): 1668-1675.
- [3] 臧瑶, 钱鑫, 梁子安, 等. 双搅拌反应釜 NaClO_2 同时脱硫脱硝的宏观反应动力学研究 [J]. 动力工程学报, 2023, 43 (3): 365-371.
- [4] 李松俊. 湿法同时脱硫脱硝技术在工业锅炉中的应用 [J]. 施工技术, 2022, 51 (12): 102-105.
- [5] 陈武, 姜三, 李清泉. 亚氯酸钠液相脱硫脱硝工艺参数优化 [J]. 岩土工程学报, 2023, 45 (S1): 189-193.
- [6] 何雨健, 窦杰, 王协康. 复合助剂强化 NaClO_2 脱硫脱硝性能研究 [J]. 中国地质灾害与防治学报, 2024, 35 (2): 98-103.
- [7] 范大昭, 董杨, 张永生. 喷淋塔内气液传质强化对脱硫脱硝效率的影响 [J]. 测绘学报, 2021, 50 (5): 789-796.
- [8] 朱前坤, 周叙霖, 杜永峰. 现役机组 NaClO_2 协同脱硫脱硝改造实践 [J]. 工程力学, 2025, 42 (3): 156-163.
- [9] 杨陆强, 果霖, 朱加繁. 烟气多污染物协同治理技术发展趋势 [J]. 施工技术, 2023, 52 (15): 89-92.